

УДК 541.18:678.01

Полимерсодержащие дисперсные системы / Баран А.А. — Киев :  
Наук.думка, 1986. — 204 с.

В монографии рассмотрены вопросы адсорбции высокомолекулярных веществ коллоидными частицами, структуры адсорбционных полимерных слоев и методы ее определения, влияние адсорбции полимеров на электроповерхностные характеристики и условия стабилизации и флокуляции дисперсий. Особое внимание уделено критическому анализу современных теорий стабилизирующего и флокулирующего действия заряженных и незаряженных полимеров.

Для научных и научно-технических работников, специализирующихся в области полимерной и коллоидной химии, химии и технологии очистки воды, микробиологии, биофизики.

Ил.82. Табл.14. Библиогр.: 380 назв.

Ответственный редактор Ю.С.Липатов

Рецензенты Ю.И.Тарасевич, И.А.Тарковская

Редакция химической литературы

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА .....	3
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
ГЛАВА 1. АДСОРБЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ И СТРУКТУРА АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ .....	7
1.1. Кинетика адсорбции .....	7
1.2. Закономерности адсорбции .....	11
1.3. Параметры адсорбционного слоя ЕМС и методы их определения .....	33
1.3.1. Доля звеньев, контактирующих с поверхностью .....	34
1.3.2. Степень заполнения поверхности адсорби- рованным полимером .....	36
1.3.3. Толщина адсорбционного слоя $\delta$ .....	36
1.4. Теоретические модели адсорбционных полимерных слоев....	43
1.4.1. Неионные полимеры.....	43
1.4.2. Полиэлектролиты.....	56
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	59
ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ .....	72
3.1. Влияние адсорбции полимеров на плотность поверхностного заряда.....	73
3.2. Адсорбция полимеров и электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы.....	85
3.2.1. Зависимость $\zeta$ -потенциала от концентрации полимера.....	95
3.2.2. Зависимость $\zeta$ -потенциала от величины ад- сорбции полимера.....	90
3.2.3. Зависимость $\zeta$ -потенциала от концентрации ПОИ .....	92
3.2.4. Зависимость $\zeta$ -потенциала от ионной силы раствора.....	94
3.3. Влияние адсорбции полимеров на электропроводность дисперсий	95
3.4. Определение параметров адсорбционных слоев полимеров по результатам электроповерхностных измерений.....	99
ГЛАВА 4. СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ.....	115

4.1. Закономерности стабилизации дисперсий водорастворимыми полимерами .....	116
4.2. Теоретические представления о стабилизации дисперсных систем адсорбционными слоями неонных полимеров.....	128
4.2.1. Вандерваальсовское притяжение .....	129
4.2.2. Отталкивание двойных электрических слоев.....	132
4.2.3. Взаимодействие адсорбированных макромолекул .....	134
4.2.4. Сольватация дисперсной фазы.....	141
4.3. Механизм стабилизации реальных дисперсий неонными ВМС....	142
4.3.1. Энергия взаимодействия частиц с адсорбционным ВМС .....	143
4.3.2. Прямые измерения сил отталкивания между адсорбированными ВМС .....	149
ГЛАВА 5. ФЛОКУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ВОДРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ .....	153
5.1. Закономерности флоккуляции.....	154
5.2. Кинетика флоккуляции дисперсий ВМС.....	153
5.3. Механизм флоккуляции дисперсных систем ВМС.....	169
5.3.1. Мостикообразование.....	170
5.3.2. Флоккуляция во вторичном минимуме.....	173
5.3.3. Гетерокоагуляция.....	174
5.3.4. Нейтрализация (компенсация) заряда поверхности .....	176
5.3.5. Моделирование процесса флоккуляции.....	178
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	181
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	183

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА

Последние 10-15 лет характеризуются тенденцией сближения коллоидной химии и физикохимии полимеров. Завершился довольно длительный период независимого развития этих областей, настало время для их объединения на современном уровне знания. Такая попытка объединения была предпринята в 1984 г. в работе Ю.С.Липатова "Коллоидная химия полимеров".

Предлагаемая вниманию читателей монография А.А.Барана знаменательна именно тесным переплетением коллоидных и полимерных подходов, которое еще раз подтверждает правомерность существования коллоидной химии полимеров как самостоятельного раздела коллоидной химии. Вместе с тем эта монография ценна тем, что она рассматривает классические коллоидно-химические явления через призму физикохимии поверхностных явлений в полимерах с учетом специфики их макромолекулярного строения.

Проблемы агрегативной и кинетической устойчивости коллоидных систем всегда являлись одними из центральных в коллоидной химии. Успешное развитие исследований в области физической и коллоидной химии полимеров создало принципиально новые возможности стабилизации дисперсных систем, достигаемой в результате адсорбции макромолекул на поверхности коллоидных частиц. Благодаря этой возможности, основанной на теоретических и экспериментальных исследованиях адсорбции полимеров, полимерсодержащие дисперсные системы приобрели важное практическое значение, а исследования условий стабилизации и флокуляции коллоидных растворов высокомолекулярными соединениями привели к развитию нового обширного раздела коллоидной химии вообще и коллоидной химии полимеров в частности, посвященного взаимосвязи структуры адсорбционных слоев полимеров на поверхности коллоидных частиц и устойчивости дисперсной системы. В настоящее время отдельным аспектам этой проблемы посвящены многочисленные работы (см. например работу Д.Нэппера "Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами").

Тем более своевременно появление предлагаемой читателю монографии, в которой обобщены экспериментальные данные, полученные в Совет

ском Союзе и за рубежом в области стабилизации и флокуляции дисперсных систем водорастворимыми полимерами и теории этих процессов. Среди многих оригинальных подходов, развитых автором монографии, нам кажется особенно перспективным учет электроповерхностных явлений в полимерсодержащих дисперсных системах, последовательно осуществленный автором в его оригинальных работах и обобщенный в данной книге. Существенно, что автор рассматривает в единой связи процессы стабилизации и флокуляции дисперсных систем высокомолекулярными веществами, что имеет общетеоретическое значение и очень важно для ряда отраслей современной техники.

Можно надеяться, что предлагаемая монография, на современном уровне отражающая состояние одной из важнейших проблем коллоидной химии, окажется полезной большому кругу специалистов — научных работников и практиков, имеющих дело с дисперсными системами, которые все шире применяются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и других отраслях современного производства.

Академик АН УССР Ю.С.Дяпатов

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В последние годы для регулирования устойчивости коллоидных систем все шире применяются различные высокомолекулярные вещества — как синтетические, так и природного происхождения. Обусловлено это тем, что весьма малые — составляющие тысячные, а порою лишь миллионные доли массы дисперсной фазы — добавки ВМС могут радикально изменить стабильность эмульсий, суспензий, эмульсий. Это с успехом используется в различных отраслях современной технологии: для концентрирования и обезвоживания суспензий в рудо- и углесобогащении, очистки питьевых и сточных вод от дисперсных примесей, стабилизации лаков и красок, пищевых и фармацевтических эмульсий, улучшения фильтрационных характеристик осадков, структуры почв и др.

Начиная с 50-х годов, когда Ла Мер предложил использовать картофельный крахмал для сгущения и обезвоживания шламмов уранового производства и появились первые работы по стабилизации суспензий полимерами, число публикаций по проблеме устойчивости полимеросодержащих дисперсий возросло. Большинство выполненных работ посвящено выяснению различных факторов влияния на условия стабилизации и флокуляции практически важных, но неоднозначных с точки зрения формы и размера частиц, электроповерхностных свойств систем, что затрудняет количественную интерпретацию полученных результатов. Параллельно, опираясь на достижения теорий адсорбции полимеров и статистической механики цепных молекул, развивались теории взаимодействия адсорбированных макромолекул. На их основе и с учетом влияния адсорбированных полимеров на электрические силы отталкивания и силы молекулярного притяжения дисперсных частиц оказалось возможным подойти к теоретической интерпретации влияния полимерных добавок на стабильность коллоидных растворов. Разработка в последнее десятилетие прямых методов измерения сил взаимодействия дисперсных тел и использование для изучения устойчивости хорошо охарактеризованных (модельных) систем позволили раскрыть механизмы стабилизации и флокуляции многих дисперсий высокомолекулярными веществами.

Хотя важность проблемы регулирования устойчивости коллоидных

растворов добавками полимеров общепризнана, в отечественной литературе нет монографий по данному вопросу. Отдельные аспекты проблемы флокуляции суспензий, в основном применительно к задачам рудообогащения, рассмотрены в книге В.П.Небера "Флокуляция минеральных суспензий" (М.: Недра, 1983). Использование высокомолекулярных флокулянтов для водоочистки описано в работах Ю.И.Вейцера и Д.М.Минна "Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды" (М.: Стройиздат, 1983) и Е.Д.Бабанкова "Очистка воды коагулянтами" (М.: Наука, 1977). Из зарубежных изданий следует отметить обзорные статьи Lyklema J. Principles of the Stability of Lyophobic Colloidal Dispersions in Non-Aqueous Media (Advances Colloid Interface Sci., 1968, No 2), B.Vincent "Adsorbed Polimers and Dispersion Stability" (Advances in Colloid and Interface Sci., 1974, vol.4), Th.F.Tadros "Physical Stability of Suspensions Concentrates (Advances in Colloid and Interface Sci., 1980, vol.12) и монографии "The Scientific Basis of Flocculation" ed.by K.J. Ives (Sijthoff a. Noordhoff, 1978, The Netherlands) and "Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption" by Tatsuo Sato and R.Ruch (Marcel Dekker Inc., N-Y.-Basel, 1980). В последних работах рассматривается либо стабилизация, либо флокуляция дисперсий полимерами.

В предлагаемой работе предпринята попытка систематически изложить коллоидно-химические основы регулирования устойчивости дисперсных систем водорастворимыми полимерами; при этом последовательно рассматриваются закономерности адсорбции ВМС коллоидными частицами, структура адсорбционных полимерных слоев и их влияние на электроповерхностные свойства и условия стабилизации и флокуляции дисперсий. В одной книге невозможно обсудить все работы в данной области, а также примеры использования ВМС для решения конкретных технологических задач. Автор надеется это сделать в последующих монографиях. В данной книге обобщены закономерности влияния полимерных добавок на дисперсные системы и развитие по этому вопросу теоретические представления, которые иллюстрируются характерными примерами.

## Глава 1. АДсорбция ПОЛИМЕРОВ ДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ И СТРУКТУРА АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ

Влияние высокомолекулярных соединений (ВМС) на устойчивость дисперсных систем обусловлено их адсорбцией на поверхности дисперсной фазы и параметрами формирующихся адсорбционных слоев. В связи с этим необходимо рассмотреть опытные данные и теоретические представления об адсорбции ВМС на заряженной твердой поверхности, а также о структуре адсорбционных полимерных слоев. Без таких сведений невозможно подойти к раскрытию механизмов стабилизирующего и флокулирующего действия высокомолекулярных веществ на дисперсные системы и разработке научно обоснованных критериев их подбора и применения для указанных целей.

В данной главе обобщены результаты исследования адсорбции водорастворимых полимеров и определения структуры адсорбционных полимерных слоев на поверхности дисперсных частиц, выполненные в основном за последние 10 лет. Рассмотрены кратко современные теоретические представления об адсорбции ВМС в той мере, в какой это необходимо для понимания природы устойчивости полимерсодержащих дисперсных систем. Подробный анализ экспериментальных данных, а также развитие теории адсорбции полимеров на твердой поверхности наиболее полно даны в монографии В.С.Липатова и Л.М.Сергеевой [1], а также в обзоре [2]. Вопросы взаимосвязи адсорбции полимеров и устойчивости дисперсий с использованием накопленных до 1973 г. данных освещены в работе [3].

### 1.1. Кинетика адсорбции

При рассмотрении роли кинетики адсорбции в устойчивости полимерсодержащих дисперсий следует различать два аспекта: время диффузии макромолекул к поверхности частиц и собственно кинетику адсорбции, т.е. время, необходимое для достижения равновесного состояния адсорбированного ВМС в поверхностном слое.

В разбавленных дисперсиях и при перемешивании системы первый процесс протекает обычно быстро - в течение нескольких минут или да-



же секунд; он определяет время "захвата", контакта макромолекул с частицами с момента добавления раствора ВМС. За это время, как правило, макромолекулы еще не успевают заметно деформироваться, развернуться на поверхности. Скорость этого процесса сопоставима со скоростью столкновений между частицами, и во многих случаях она определяет эффективность флокуляции дисперсий высокомолекулярными веществами (см. главу 5). Время диффузии макромолекул к поверхности частиц зависит от концентрации твердой фазы в дисперсии, молекулярной массы реагента, продолжительности и интенсивности перемешивания системы, вязкости дисперсионной среды и т.п.

Установление равновесия в адсорбционном слое протекает медленнее — оно может длиться часы и даже сутки. Это время в большей мере зависит от химической природы адсорбента и адсорбата (определяющих энергию адсорбции элементарных звеньев на поверхности), качества растворителя, молекулярно-массового распределения полимера и других факторов. Влияние последнего фактора обусловлено возможностью перераспределения адсорбированных макромолекул во времени — вытеснением менее крупных молекул более крупными.

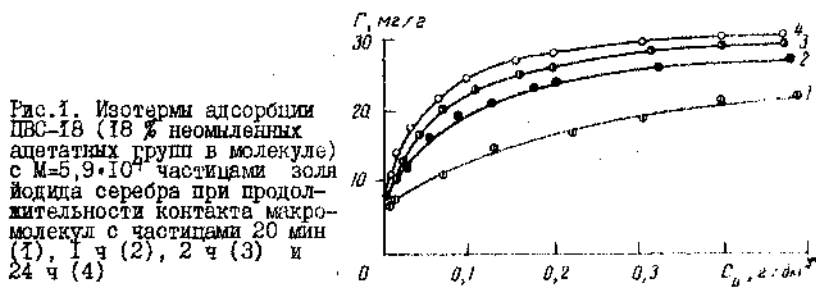
Экспериментально указанные два процесса трудно различимы, так как измеряемые на опыте зависимости величины адсорбции и толщины адсорбционных слоев от времени контакта макромолекулы с твердой поверхностью (дисперсными частицами) в суммарном виде отражают кинетические зависимости как диффузии макромолекул к поверхности, так и установления равновесной структуры адсорбционного слоя.

Как правило, малые молекулы адсорбируются быстрее, но большие молекулы связываются с поверхностью сильнее. Поэтому, когда измеряется адсорбция гетеродисперсного полимера путем анализа состава раствора, необходимо следить не только за изменением массовой концентрации во времени, но и за изменениями средней молекулярной массы. Так как влияние полимеров на устойчивость зависит от конформации адсорбированного реагента на поверхности, а эта конформация — от времени адсорбции, то следует ожидать зависимость стабилизирующего (иногда и флокулирующего) действия ВМС от продолжительности контакта макромолекул с частицами.

Иллюстрацией сказанного может служить работа Хеллер и Пью [4], посвященная изучению влияния на устойчивость зольей золота полиэтиленгликоля (ПЭГ) различных молекулярных масс ( $M$ ). Они нашли, что флокулирующая и стабилизирующая концентрации этого полимера не зависят от времени контакта частиц с молекулами ПЭГ, если  $M$  невелико, но зависят, если  $M$  высокое. Эта временная зависимость устойчивости является отражением зависимости адсорбции ВМС и равновесий конформации

адсорбционного слоя от времени. Более подробно влияние времени адсорбции ПВС на структуру адсорбционных полимерных слоев и условия стабилизации и флокуляции дисперсий будут рассмотрены ниже.

Для достижения адсорбционного равновесия в полимерсодержащих дисперсных системах требуется самое различное время — от нескольких минут [5-7] до нескольких часов [8 - 10] или даже суток [11]. В большинстве случаев при увеличении продолжительности контакта раствора полимера с адсорбентом ( $\tau$ ) величина удельной адсорбции ( $\Gamma$ ) растет, постепенно приближаясь к равновесному значению [5, 8, 12-16]. Так, предельное значение адсорбции полиэтиленгликоля с молекулярной массой  $M = 600$  на частицах активного угля марки "Порит" достигнуто за 2,5, а образцы с  $M = 6000$  — за 9 мин [5]. При увеличении  $\tau$  раствора поливинилового спирта ПВС с частицами суспензии  $S_{\delta_2} S_3$  от 20 мин до 24 ч происходит плавный рост адсорбции, а дальнейшее увеличение  $\tau$  до 72 ч не изменяет величины  $\Gamma$  [13].



Как видно из рис. 1, I, увеличение продолжительности контакта макромолекул ПВС с коллоидным осадком  $AgI$  от 2 ч до суток приводит к росту адсорбции полимера не более чем на 15 % [12, 14]. Эти результаты объясняются не только медленным достижением адсорбционного равновесия, но и возможностью нераспределения адсорбированных фракций макромолекул ПВС во времени. Этот эффект довольно четко выражен для полидисперсного поливинилового спирта. Высокомолекулярные образцы полиэтиленоксида (ПЭО) более однородны с точки зрения молекулярно-массового распределения различных фракций [16]; этим, возможно, и объясняется довольно быстрое — менее чем за 1 ч — достижение предельных величин адсорбции этого полимера на поверхности дисперсных частиц йодида серебра [8], гидрослюда [17], отходов флотации углеобогащения [18] и др.

Иногда встречаются кинетические кривые адсорбции полимеров необычного типа, как это было обнаружено, например, при адсорбции ПВС

на аэросиле [19]. Как видно из рис. 1.2., в случае свежеприготовленного раствора увеличение  $\tau$  существенно изменяет величину адсорбции ПМС, проходящую через максимум при времени контакта 10-20 ч. Подобную зависимость авторы связывают не только с кинетическими особенностями адсорбции полимера, но и с изменениями состояния самого ПМС в растворе за время контакта раствора с адсорбентом. Для растворов ПМС, выдержанных в течение 7 сут, неравновесные процессы заканчиваются в течение  $\sim 5$  ч и дальнейшее увеличение времени контакта раствора с аэросилом не влияет на адсорбцию ПМС (рис. 1.2). Эти результаты находятся в согласии с данными об изменении структуры и свойств водных растворов этого полимера во времени [20].

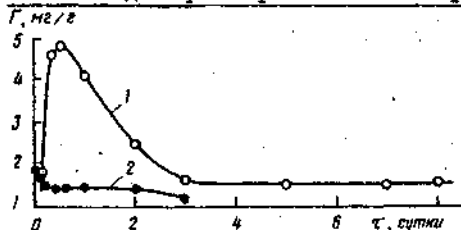


Рис. 1.2. Зависимость величины адсорбции ПМС ( $M = 5,6 \times 10^4$ ) на частицах аэросила от времени контакта из рабочего раствора концентрации  $1 \text{ г/дм}^3$ , выдержанного в течение 1 (1) и 7 (2) суток

Авторы [1] также получили кинетические кривые с максимумом для случая адсорбции олигостилентгликольадипината из ацетона на сажу и аэросиле. Причиной такой зависимости они считают адсорбцию на поверхности агрегатов молекул и последующее частичное их разрушение.

Равновесие адсорбции полимеров быстрее достигается на гладких поверхностях по сравнению с пористыми адсорбентами. Для последней скорость адсорбции определяется размером пор. Например, данные работы [21] показывают, что в случае непористого аэросила адсорбционное равновесие альбумина из бычьей сыворотки достигается в пределах 1 ч, тогда как на крупнопористом силохроме и среднепористом силикателе основная масса белка адсорбируется в течение первых 5 - 6 ч. Как правило, скорость установления равновесия в случае гладких поверхностей увеличивается с уменьшением концентрации адсорбата и при перемешивании системы [1]. В то же время при изучении кинетики адсорбции БМС на дисперсных адсорбентах А.В. Киселев и сотрудники [22] наблюдали уменьшение скорости адсорбции с понижением концентрации раствора. Характер кинетической зависимости адсорбции может быть различным для образцов различной молекулярной массы одного и того же полимера. Эти и другие особенности кинетики адсорбции БМС на твердой поверхности, в том числе влияние температуры на скорость адсорбции, подробно рассмотрены в монографии [1].

Скорость установления адсорбционного равновесия при добавлении

растворов полимеров к золям может быть выше, чем это фиксируется на опыте при измерениях адсорбции на уже сформировавшихся коллоидных осадках. Высокомолекулярные вещества — отличные стабилизаторы дисперсных систем, и в случае полимерсодержащих коллоидных растворов часто невозможно отделить дисперсную фазу от интермицеллярной жидкости даже длительным центрифугированием [13]. Поэтому исследования адсорбции ИМС обычно проводятся на коагулятах зелей (коллоидных осадках); при этом делается естественное предположение, что осадок и частицы золя отличаются только размерами удельной поверхности [13, 15, 23, 24]. Однако, как показано в работах [9, 25-27], при концентрировании дисперсий поверхность, доступная для макромолекул, уменьшается. При переходе от коллоидного раствора к осадкам затрудняется и доступ к адсорбирующей поверхности для макромолекул, что отражается на соответствующих кинетических зависимостях  $\tau$ . По-видимому, влиянием этого фактора можно объяснить то, что увеличение  $\tau$  от 20 мин до суток приводит к росту удельной адсорбции ПХС на осадке сульфида сурьмы [13], тогда как такое же увеличение времени контакта не влияет на стабилизирующее действие этого полимера по отношению к золю  $Sb_2S_3$  [28].

Таким образом, кинетические особенности адсорбции макромолекул определяются как условиями диффузии макромолекул к поверхности частиц, так и характером протекающих вторичных процессов перераспределения отдельных фракций полимера в адсорбционном слое во времени. Эти процессы, как будет показано в главах 4 и 5, по-разному отражаются на стабилизации и флокуляции дисперсных систем высокомолекулярными веществами.

## 1.2. Закономерности адсорбции

Основной особенностью адсорбции полимеров является то, что высокомолекулярные вещества обычно поглощаются в количествах, много превосходящих необходимые для образования мономолекулярного слоя. При этом в случае разбавленных растворов полимеров на изотермах адсорбции не наблюдается перегибов, которые свидетельствовали бы о формировании дискретного монослоя, как это наблюдается для низкомолекулярных ПАВ. Адсорбция индивидуальных молекул ИМС в большинстве случаев носит необратимый характер; это обусловлено относительно большим числом контактов макромолекул с поверхностью, когда одновременно разрыв всех связанных с ней звеньев является статистически маловероятным. Во всяком случае, скорость десорбции настолько мала, что вряд ли приходится ее учитывать при кратковременном — составляющем, как легко рассчитать из закона Стокса, даже в очень вяз-

ких средах лишь доли секунд — контакте дисперсных частиц в ходе их столкновения в результате броуновского движения.

Адсорбция полимеров зависит от многих факторов: химической природы адсорбента и адсорбата, качества растворителя, молекулярной массы ВМС, температуры и др. Влияние указанных факторов на адсорбцию полимеров на твердой поверхности, главным образом из неводных сред, детально проанализировано в монографии [1]. Здесь будут рассмотрены лишь данные, относящиеся к адсорбции водорастворимых полимеров дисперсными частицами и необходимые для установления взаимосвязи адсорбции ВМС и ее влияния на устойчивость дисперсий.

В большинстве работ величину адсорбции находили по разности концентраций полимера в растворе до и после адсорбции. Концентрацию ВМС в растворе определяли колориметрически [10, 12, 19, 29] методами интерферометрии [5, 8, 13–15, 17, 18, 23, 28], капиллярной вискозиметрии [13, 30], спектрофотометрии (по интенсивности полосы поглощения определенных функциональных групп в Уф-области) [31, 32], путем химического анализа [33], с помощью радиометрии (с использованием меченных по атому углерода или кремния полимеров) [34], хроматографии [35] и др.

Ю.С.Липатов и Л.М.Сергеева [1] указывают, что всем этим методам присущ общий недостаток — нарушение равновесия адсорбции при отделении адсорбента от раствора с целью определения изменений концентрации полимера. Этот осложняющий эффект действительно может иметь место при измерении поглощения слабо- или обратимадсорбирующихся веществ, например надмолекулярных образований, олигомеров или высокомолекулярных соединений, связанных с поверхностью лишь малым числом контактов (в случае отсутствия специфических сил взаимодействия макромолекулы с поверхностью) и т.д. В то же время адсорбция водорастворимых полимеров дисперсными частицами — процесс в основном необратимый, поэтому здесь вряд ли приходится учитывать изменение адсорбции при разделении фаз. Разумеется, о степени обратимости адсорбции уверенно можно судить лишь на основании прямых опытных данных — путем определения концентрации ВМС в растворителе (если оно вообще десорбируется), приведенном в контакт с дисперсной фазой, предварительно отделенной от равновесного раствора и тщательно отмытой от избытка неадсорбирующегося полимера.

Измерения величины адсорбции ВМС могут быть осложнены изменением молекулярно-массового распределения полимера в растворе в результате адсорбции из-за преимущественного поглощения определенных фракций полимера, вследствие конкурентной адсорбции растворителя, искажающего влияние пористости адсорбента, а также из-за трудностей оп-

разделения реально доступной для адсорбции макромолекул поверхности.

Даже для шероховатых и гладких поверхностей площадь, доступная для молекул газа или низкомолекулярного органического вещества (по которым обычно определяют удельную поверхность твердых тел), будет отличаться от площади, доступной для полимерных сегментов. Поэтому расчеты удельной адсорбции во многих работах ведутся не на единицу поверхности, а на единицу массы адсорбента. Искажющее влияние пористости на адсорбцию поливинилового спирта на поверхности оксидов металлов отмечалось в работе [26]. Еще одним осложняющим фактором при измерениях адсорбции ВМС на частицах "живой" дисперсии является изменение степени агрегации частиц вследствие их флокуляции полимером. В результате агрегации частиц часть их поверхности исключается из адсорбционного взаимодействия с макромолекулами, и при данной равновесной концентрации полимера величина адсорбции становится функцией концентрации твердой фазы (рис.1.3.). Аналогичные зависимости наблюдались при адсорбции ПВС в суспензиях йодида серебра [36], пниктосуль-

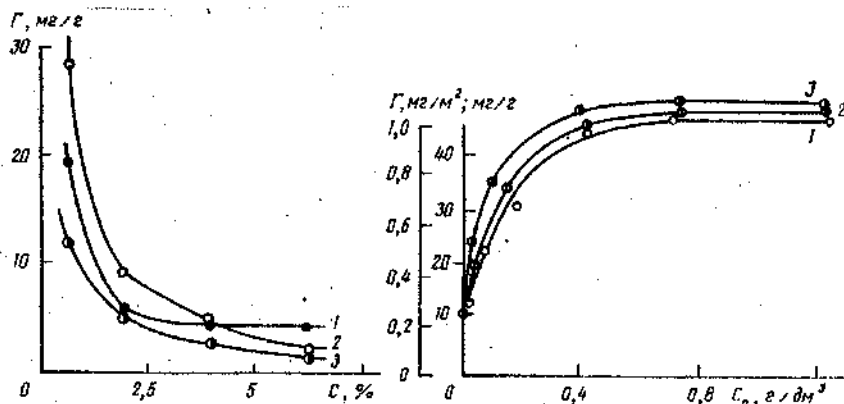


Рис.1.3. Зависимость величины адсорбции ПВС ( $M = 5,6 \cdot 10^4$ ) (2% апетатных групп) на поверхности оксидов железа (1), титана (2) и кремния (3) от содержания твердой фазы в суспензии. Равновесные концентрации полимера в системе 1,36; 1,84 и 1,38 г/дм<sup>3</sup> соответственно

Рис.1.4. Изотермы адсорбции ПЭО ( $M = 2,3 \cdot 10^5$ ) (1),  $1,3 \cdot 10^6$  (2) и  $2,6 \cdot 10^6$  (3) частицами сульфида сурьмы ( $t = 24$  ч)

фидного люминофора [26], монтмориллонита [27] и других глинистых минералов [9, 37]. В работах [27, 37] обнаружено, что обработка суспензий ультразвуком или интенсивное перемешивание, способствующее разрушению агрегатов, приводит к росту  $\Gamma$ . По данным авторов [36], в суспензиях йодида серебра примерно 35 % поверхности частиц недо-

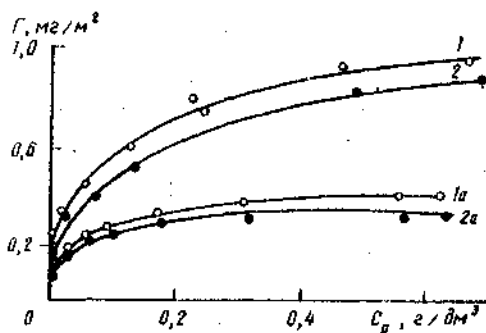


Рис. 1.5. Изотермы адсорбции метилцеллюлозы ( $M=1,5 \cdot 10^5$ ) (1) и  $1,25 \cdot 10^5$  (2) дисперсными частицами йодида серебра (1, 2) и сульфида сурьмы (1а, 2а)

ступню для адсорбции поливинилового спирта. В случае гидрофильных веществ, например оксидов металлов, адсорбция воды занижает экспериментальную величину ад-

сорбции ВМС по сравнению с истинной или даже приводит к получению отрицательных значений  $\Gamma$  [29].

Расчет  $\Gamma$  без учета описанных осложняющих факторов может привести к ошибочным результатам, в частности при сопоставлении величин адсорбции ВМС на различных адсорбентах [1].

Зависимость  $\Gamma$  от концентрации полимера, т.е. форма изотермы адсорбции зависит от природы ВМС и адсорбента, молекулярной массы полимера и термодинамического качества растворителя. При адсорбции водорастворимых неионных полимеров на поверхности дисперсных гидрофобных частиц часто наблюдаются так называемые изотермы высокого сродства, которые характеризуются тем, что при низких  $C_p$  происходит практически полное извлечение полимера из раствора, затем кривые быстро становятся пологими и выходят на насыщение (рис. 1.4, 1.5). Изотермы такого типа были получены при адсорбции из водного раствора поливинилового спирта на дисперсных частицах йодида серебра [8, 12], сульфида сурьмы [13, 28], латекса полистирола [38], монтмориллонита [27], каолинита [39]; при адсорбции полиэтиленоксидов на поверхности частиц йодида серебра [8], высушенного осадка сульфида сурьмы [40], аэросила [30], монтмориллонита [41], гидросилика [17], отходов флотации углеобогащения [18] или при поглощении метилцеллюлозы дисперсными осадками  $AgI$  и  $Sb_2S_3$  [15] и др.

Изотермы высокого сродства иногда наблюдаются и при адсорбции полиэлектролитов, в первую очередь заряженных противоположно частицам дисперсной фазы. Примерами могут служить изотермы адсорбции протеинов - альбумина человеческой плазмы или рибонуклеазы поджелудочной железы крупного рогатого скота - на поверхности частиц латекса полистирола (рис. 1.6) [42], альбумина из бычьей сыворотки на кремнеземе, солей карбоксиметилцеллюлозы на положительно заряженных частицах меламинаформальдегида [43], полиметакриловой кислоты на положительной поверхности дисперсного сульфида цинка [44, 45], желатины

на границе раздела водных растворов с воздухом, бензолом и четыреххлористым углеродом [31, 46, 47].

Часто в условиях проведенных опытов, даже при продолжительности контакта раствора полимера с адсорбентом несколько десятков часов, истинное адсорбционное насыщение не достигается. В этих случаях обычно наблюдаются изотермы с непрерывным ростом  $\Gamma$  при постепенном уменьшении угла наклона кривых  $\Gamma(C_p)$  с повышением содержания ВМС в равновесном растворе, как это было найдено, например, при адсорбции солей карбоксиметилцеллюлозы отрицательно заряженными частицами йодида серебра и сульфида сурьмы (рис. 1.7) [48], желатин на поверхности латекса полистирола [32], высокомолекулярных образцов метилцеллюлозы на авросиле [49]. В последней работе показано, что с ростом молекулярной массы метилцеллюлозы тенденция выхода изотермы на плато уменьшается. И наконец, третий тип изотерм адсорбции — это изотермы с экстремумами и перегибами. Подобные изотермы чаще всего обнаруживаются при адсорбции водорастворимых полимеров на гидрофильной поверхности, из концентрированных растворов ВМС, т.е. когда наличие осложняющее влияние конкурентной адсорбции растворителя, образования и перехода на поверхность надмолекулярных структур (см. ниже) и т.д. Подобные изотермы наблюдались при адсорбции поливинилового спирта на поверхности дисперсных оксидов цинка [50], железа [51], ферритизированных марганцеводниковых порошков

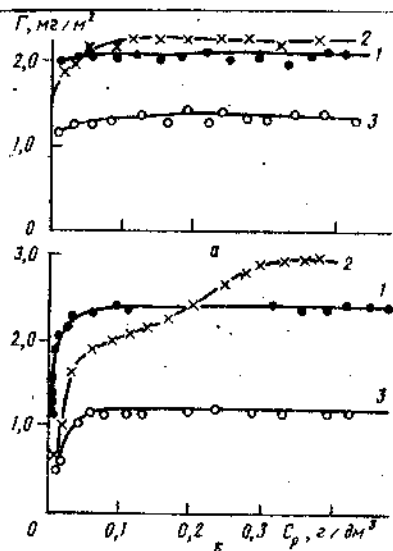


Рис. 1.6. Изотермы адсорбции альбумина человеческой плазмы на частицах полистирола при pH раствора 4,0 (1), 4,7 (2) и 7,0 (3) при температуре 37°С (а) и 22°С (б) (концентрация нитрата калия 0,06 М, плотность заряда поверхности частиц 15,5 мкКл/см²)

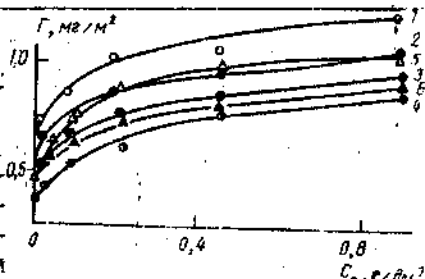


Рис. 1.7. Изотермы адсорбции натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы частицами золя йодида серебра: 1 — КМЦ 800/86; 2 — КМЦ 530/83; 3 — КМЦ 418/85; 4 — КМЦ 230/81; 5 — КМЦ 250/156; 6 — КМЦ 390/57 (числитель — степень полимеризации, знаменатель — степень замещения гидроксильных групп карбоксиметильными)



[52], аэросила [19], сульфидного луминофера, [25], на саже [11].

Обычно математическое описание изотерм адсорбции полимеров с помощью простых уравнений адсорбции типа Генри, Лэнгмюра, Фрейндлиха затруднительно как из-за непригодности предположений, положенных в основу вывода уравнений изотерм адсорбции низкомолекулярных веществ, применительно к высокомолекулярным соединениям, так и вследствие часто наблюдаемой сложной формы изотерм адсорбции полимеров. В тех случаях, когда это возможно, изотермы адсорбции ВМС описывают уравнением Лэнгмюра. Для многих полимерсодержащих систем экспериментально найденные изотермы поддаются спрямлению в координатах приведенного (линеаризованного) уравнения Лэнгмюра:

$$C_p / \Gamma = 1 / \Gamma_{\infty} \delta + C_p / \Gamma_{\infty} \quad (1.1)$$

где  $C_p$  - равновесная концентрация адсорбата в растворе;  $\Gamma_{\infty}$  - предельная величина адсорбции;  $\delta$  - константа.

Используя это уравнение, удается определить значения  $\Gamma_{\infty}$  полимера в тех случаях, когда в условиях опытов истинное адсорбционное насыщение не достигается. Примером использования такого приема может служить нахождение предельной величины адсорбции макромолекул метилцеллюлозы на поверхности аэросила [49]. Как правило, изотермы адсорбции полимеров удается описать уравнением Лэнгмюра лишь при низких концентрациях [1]. Литературные данные показывают, что приведенное уравнение пригодно для описания результатов адсорбционных измерений в тем большей степени, чем ниже молекулярная масса ВМС (подробнее см. [1]). Однако необходимо отметить, что использование уравнения Лэнгмюра к описанию изотерм адсорбции полимеров является дискуссионным, так как оно предполагает равновесие адсорбции-десорбции, тогда как для высокополимеров адсорбция в большинстве случаев является процессом необратимым.

Вопрос о природе адсорбирующихся кинетических единиц имеет принципиальное значение при изучении адсорбции ВМС из раствора. Обобщив опытные данные по адсорбции полимеров из разбавленных растворов более чем для 20 систем, Эйрих [53] отстаивает концепцию монослоев, формирующихся при адсорбции изолированных макромолекул в виде прочитанных растворителем клубков с размерами, близкими к их размерам в растворе. К выводу об адсорбции индивидуальных макромолекул приходят и авторы [8-10, 12-15, 17-19, 21, 26-28, 31, 32, 39-45]. Как будет показано ниже, эта концепция положена в основу большинства теорий адсорбции полимеров.

Новый подход к адсорбции полимеров развит в работах Ю.С. Липатова и Л.М. Сергеевой с сотрудниками [1, 54-56]. По представлениям этих

авторов, во многих случаях на поверхность переходят не отдельные макромолекулы, а их агрегаты, формирующиеся в относительно концентрированных растворах высокомолекулярных веществ. Эта модель хорошо объясняет многие опытные факты, неоднократно наблюдавшиеся при адсорбции неионных полимеров из концентрированных растворов на дисперсных осадках: отсутствие адсорбционного насыщения с ростом концентрации ВМС, появление на изотермах адсорбции перегибов, экстремумов, легкость десорбции полимера с поверхности при ее обработке растворителем, значительные толщины адсорбционных слоев и др. [1, 19, 29, 50-52, 54-56].

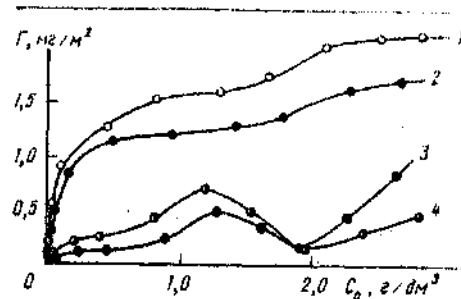


Рис. 1.8. Изотермы адсорбции дисперсным осадком цинка ПВС-12 ( $M = 5,0 \cdot 10^4$ ) (1), ПВС-2 ( $M = 5,6 \cdot 10^4$ ) (2), ПВС-18 ( $M = 5,9 \cdot 10^4$ ) (3) и ПВС-18 ( $M = 9,8 \cdot 10^4$ ) (4)

Примером сложной формы изотермы адсорбции ВМС могут служить изотермы адсорбции поливинилового спирта на поверхности оксидов цинка и циркония (рис. 1.8). Появление экстремумов и перегибов на изотерме связывается нами [29, 50, 57] с формированием в растворах ПВС надмолекулярных образований при достаточно высокой концентрации полимера в растворе [20]. В этом случае процессы адсорбции и образования надмолекулярных структур являются конкурирующими, что и служит причиной немонотонных изменений зависимости  $\Gamma(C_p)$ . С ростом концентрации электролитов в растворе, при переходе к образцам ПВС с большим содержанием ацетатных групп в молекуле, т.е. при улучшении условий для агрегатобразования вследствие ухудшения качества растворителя, все в большей степени проявляются отмеченные аномалии в ходе изотерм адсорбции [29, 50, 51, 52, 57]. Ю.С.Липатов и Л.М.Сергеева [1, 54] показали возможность применения уравнения Фрейндлиха для описания адсорбции агрегатов макромолекул, т.е. когда механизм адсорбции перестает быть специфичным. Более детально теории адсорбции полимеров будут рассмотрены в разделе 1.4.

Влияние молекулярной массы на адсорбцию. Зависимость количества адсорбированного полимера от молекулярной массы дает ценную информацию о структуре адсорбционных полимерных слоев, о числе центров адсорбции на единице площади и энергии связи на одну молекулу [1]. Исключительно важным на опыте величинам адсорбции представляют собой

усредненные значения  $\Gamma$  многих фракций, то с помощью обычных измерений равновесной концентрации ЛМС в растворе нельзя сделать заключения о преимущественной адсорбции той или иной фракции полимера и соответственно о прочности связи с поверхностью молекул определенного размера. Молекулярно-массовое распределение данного полимера в растворе и в поверхностном слое может отличаться, поэтому приведенные в большинстве работ зависимости адсорбции от  $M$  следует рассматривать лишь как приближенные. Более правильные данные о характере зависимости  $\Gamma(M)$  можно получить при изучении преимущественной или вытеснительной адсорбции, т.е. контролируя молекулярно-массовое распределение ЛМС в равновесном растворе до и после адсорбции, а также при использовании в опытах расфракционированных образцов (с узким молекулярно-массовым распределением молекул в пределах фракций) полимеров.

В большинстве работ отмечается увеличение адсорбции с ростом молекулярной массы полимера. Например, увеличение  $\Gamma$  с ростом  $M$  наблюдалось при адсорбции ПВС на частицах йодида серебра [12, 14], сульфида сурьмы [13], латекса полистирола [38], оксида титана [25]; при адсорбции ПЭО на аэроэле [58], дисперсных частицах йодида серебра [81, 23], сульфида сурьмы [40], гидрослуды [17], отходов флотации углеобогащения [18]; при поглощении метилцеллюлозы коагулянтами солей  $AgI$  и  $Sb_2S_3$  [15]; при адсорбции солей карбоксиметилцеллюлозы на поверхности йодида серебра и сульфида сурьмы [59], меламиформальдегида [43] и многих других систем. Гарвей, Тадрос и Винсент [38], изучая адсорбцию расфракционированных образцов поливинилового спирта на поверхности монодисперсных частиц полистирола, показали, что при увеличении  $M$  полимера от 8000 до 67 000 предельная величина адсорбции возрастает от 0,9 до 2,9 мг/м<sup>2</sup> (рис. 1.9).

Влияние молекулярной массы полимера на  $\Gamma$  обычно выражено в тем большей степени, чем больше жесткость и соответственно чем меньше деформируемость макромолекулярного клубка при адсорбции. В наших работах [8, 13-15, 23, 24] показано, что по зависимости  $\Gamma_{\infty}$  от молекулярной массы на частицах йодида серебра и сульфида сурьмы неионные полимеры располагаются в ряд: метилцеллюлоза > поливиниловый спирт > полиэтиленоксид, соответствующий ослаблению жесткости (усилению гибкости) макромолекулярных цепей в этой последовательности.

Характер зависимости адсорбции от степени полимеризации зависит и от самой молекулярной массы полимеров. Как правило, чем выше молекулярные массы исследуемых образцов, тем слабее зависит  $\Gamma$  от молекулярной массы. При очень высоких степенях полимеризации  $\Gamma$  стремится к достижению предельных величин (не зависящих от молекулярной массы), как это было обнаружено для случая адсорбции из водных растворов ПЭО на высушенных осадках сульфида сурьмы [40] и других систем [3].

Перкель и Ульман [60] установили, что адсорбция полидиметиленоксанов и полиметилметакрилатов из различных растворителей на поверхности стекла и железа описывается эмпирическим уравнением:

$$\Gamma_{\infty} = kM^{\alpha}, \quad (1.2)$$

где  $k$  и  $\alpha$  — константы. Было показано, что для первого полимера значения показателя степени изменяются в зависимости от природы растворителя и поверхности и составляют  $0,2 < \alpha < 0,5$ , тогда как в случае полиметилметакрилата величина  $\alpha$  близка к нулю, что рассматривалось как свидетельство плоской конфигурации макромолекул на поверхности.

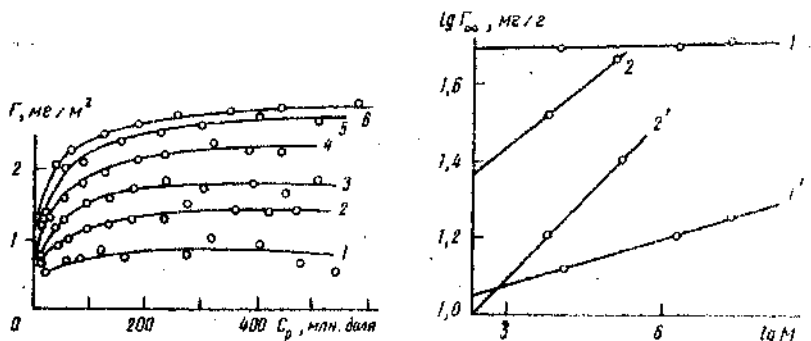


Рис. 1.9. Изотермы адсорбции расфракционированных образцов поливинилового спирта (12 % ацетатных групп) на поверхности монодисперсных\* частиц полистирола при различной молекулярной массе образцов:

1 —  $0,8 \cdot 10^4$ ; 2 —  $1,7 \cdot 10^4$ ; 3 —  $2,8 \cdot 10^4$ ; 4 —  $4,3 \cdot 10^4$ ; 5 —  $4,5 \cdot 10^4$ , нерасфракционированный ПВС; 6 —  $6,7 \cdot 10^4$

Рис. 1.10. Зависимость предельной величины адсорбции ПЭО (1,1) и ПМА (2,2') на частицах сульфида сурьмы (1'; 2') и йодида серебра (1,2) от молекулярной массы полимера

Дальнейший анализ этого уравнения показал, что значение константы  $\alpha$  несет некоторую информацию о состоянии полимера в адсорбционном слое [1, 3, 60, 61]. Равенство  $\alpha$  нулю соответствует плоской конфигурации макромолекул на поверхности, т.е. когда все полимерные сегменты лежат на поверхности адсорбента. Значение  $\alpha = 0,5$  свидетельствует об адсорбции полимерных молекул в виде сфер, статистически свернутых клубков, радиус которых пропорционален радиусу вращения молекул в растворе. Близость  $\alpha$  к единице рассматривается как доказательство связи полимера с поверхностью лишь одним сегментом. Однако следует отметить, что использование величины  $\alpha$  для

Т а б л и ц а 1.1. Значения константы  $\alpha$  для случая адсорбции неконных полимеров из водных растворов гидрофобными частицами

Адсорбент	ПЭО	ПВС	МЦ
Иодид серебра	0,05	0,5	0,7
Сульфид сурьмы	0,03-0,15*	0,3	0,5
Латекс полистирола	0,2	-	-

\* Значения  $\alpha$  отличаются для случая адсорбции ПЭО на влажных и предварительно высушенных осадках  $S_{D_2}, S_3, 40$ .

суждения о конформации адсорбированных макромолекул требует осторожности.

Как показано в работах [8, 13-15, 24, 40], зависимости  $\Gamma_{\infty}(M)$  для адсорбции ПВС, ПЭО и МЦ на поверхности гидрофобных частиц укладываются на прямую (рис.1.10). Вычисленные из этих данных значения показателя степени  $\alpha$  уравнения Перкелли - Ульмана приведены в табл. 1.1.

Как видно из данных таблицы, при адсорбции на  $AgI$  и  $S_{D_2}, S_3$  полиэтиленоксида величины  $\alpha$  близки к нулю, что, согласно существующим представлениям, можно было бы рассматривать как свидетельство плоской ориентации адсорбированных макромолекул на поверхности с образованием довольно тонкого полимерного слоя. Между тем это не так. На это указывает значительное превышение опытных значений  $\Gamma_{\infty}$ , составляющих 0,5-1,5 мг/м<sup>2</sup> [8, 17, 18, 30, 40] над теоретически возможным в предположении полного распрямления полимерной цепи на поверхности и плотной упаковки на ней элементарных звеньев ПЭО (для этого случая  $\Gamma_{\infty} = 0,24$  мг/м<sup>2</sup> [8, 28]). Кроме того, с этой моделью не согласуются найденные нами значительные толщины адсорбционных слоев (до 20-30 нм) в изученных полимерсодержащих дисперсиях [8, 17, 23, 24, 28, 40, 62].

Таким образом, слабая зависимость  $\Gamma_{\infty}$  от молекулярной массы не всегда может рассматриваться как доказательство плоской ориентации адсорбированных макромолекул на поверхности. Увеличение  $\alpha$  в ряду: ПЭО < ПВС < МЦ свидетельствует об ослабевающей деформации макромолекулярного клубка при адсорбции в указанной последовательности.

Иногда на опыте обнаруживаются противоположные описанным выше зависимости: уменьшение  $\Gamma$  с ростом молекулярной массы полимера. Например, адсорбция полиметакриловой кислоты на хроматографической окиси алюминия [63] или полиметакрилата и полиметилметакрилата на окиси

алюминия и даже [64] увеличивается с уменьшением молекулярной массы ВМС. Аналогичные зависимости обнаружены и для других систем (подробнее см. [1, 4, 65]). В некоторых случаях зависимости  $\Gamma(M)$  проходят через максимум. Так, авторы [27] обнаружили, что адсорбция поливинилового спирта в суспензиях монтмориллонита в интервале молекулярной массы от 17 000 до 63 000 растет, но для ПВС с молекулярной массой 81 000 она резко уменьшается. Это объясняется тем, что макромолекулы ПВС адсорбируются в основном в межпакетных пространствах минерала. Макромолекулы с большой  $M$  испытывают стерические затруднения, препятствующие их адсорбции не только в межпакетных пространствах, но и в некоторой части переходных пор. Искажающее влияние пористости адсорбента (оксидов металлов) на адсорбцию ПВС, в частности на зависимость молекулярной массы полимера, отмечалось и в работе [25]. Адсорбция ПВС в суспензиях оксида алюминия и цинкосульфидного люминофора в зависимости от молекулярной массы также проходит через максимум [25], появление которого объясняется формированием в растворах ПВС надмолекулярных образований при достаточно высокой степени полимеризации полимера, хуже закрепляющихся на поверхности, чем индивидуальные макромолекулы. Как указано в [1], еще одной причиной подобных изменений адсорбции с  $M$  могут служить методические погрешности, связанные с тем, что выбранное время эксперимента недостаточно для установления адсорбционного равновесия. Из-за различий в скорости диффузии макромолекул различных размеров в этих условиях можно получить неверные выводы о зависимости  $\Gamma(M)$ .

На характер изменений адсорбции полимеров в зависимости от их молекулярной массы существенное влияние оказывает и качество растворителя, поскольку размеры полимерных клубков в растворе, а также их ородство к поверхности могут по-разному изменяться при изменении качества растворителя для одних и тех же ВМС, но различной молекулярной массы.

Согласно теории адсорбции полимеров Силберберга [66], адсорбция уменьшается с ростом молекулярной массы, причем в хороших растворителях зависимость  $\Gamma(M)$  должна быть выражена в меньшей степени, чем в плохих. Подобные изменения адсорбции ВМС с молекулярной массой встречаются на опыте [3, 65].

Влияние термодинамического качества растворителя на адсорбцию ВМС. Качество растворителя — один из важнейших факторов, определяющих адсорбцию полимеров. Это связано с тем, что конформация макромолекул в растворе в значительной мере определяется природой растворителя; в свою очередь, между параметрами полимерной цепи в растворе и в поверхностном слое имеется корреляция. Качество растворителя влияет на адсорбцию полимеров в косвенном — так как при наличии силь-

ного сродства молекул растворителя к поверхности может происходить преимущественная адсорбция последнего, что искажает истинную картину адсорбции ИМС.

Мерой качества растворителя в теории растворов полимеров используют известный параметр взаимодействия  $\chi$  Флори - Хаггинса, значения второго вириального коэффициента  $A_2$  в уравнении осмотического давления растворов полимеров (росту качества растворителя соответствует увеличение  $A_2$ ) или, в качестве приближения, значения характеристической вязкости  $[\eta]$  [67]. Использование  $[\eta]$  для указанной цели основано на существовании для многих полимеров симбатности между  $A_2$  и  $[\eta]$  [1]. Дополнительную информацию о качестве растворителей дают значения показателя степени уравнения Марка - Куна - Хаувинка  $[\eta] = kM^a$  ( $k$  - константа). Для  $\theta$ -условий  $a$  близко к 0,5, а в среде хороших растворителей приближается к 0,8 [67, 68]. Для этой цели иногда используют и величины коэффициента набухания полимеров в растворе  $\alpha$  (чем больше  $\alpha$ , тем лучше термодинамическое качество растворителя), а также значения константы Хаггинса  $k'$  в уравнении Хаггинса  $\eta/c = [\eta] + k'[\eta]^2/c$  (ухудшение качества растворителя сопровождается ростом  $k'$ ). В этом уравнении  $\eta$  - удельная вязкость;  $c$  - концентрация полимера, г/дм<sup>3</sup> [66, 67].

По мере ухудшения термодинамического качества растворителя адсорбция неионных полимеров в основном возрастает. Это обусловлено тем, что в плохих растворителях молекулы вследствие более слабого взаимодействия с растворителем имеют меньшие размеры, чем в хороших, а следовательно, их может больше разместиться на данной площади. В монографии [1] приведены многочисленные примеры, подтверждающие это положение, главным образом для случая адсорбции неионных полимеров - поливинилацетата, каучука, стирола и его сополимеров, полиметилметакрилата и др. - из различных органических растворителей и их бинарных смесей (бензол, толуол, дихлорэтан, хлороформ, тетрагидрофуран, углерод и т.п.) на поверхности стекла, сажи, оксидов кремния, алюминия и др. Здесь же показано, что иногда наблюдается более сложная картина: отсутствие четкой зависимости между величиной адсорбции и параметрами, характеризующими растворитель, или уменьшение  $\Gamma$  с ухудшением качества растворителя. Это свидетельствует о необходимости учета не только взаимодействия полимер - растворитель, но и взаимодействий поверхность - полимер и поверхность - растворитель, которые также играют важную роль в процессе адсорбции ИМС. Например, сильное взаимодействие растворителя с поверхностью будет уменьшать адсорбцию полимера и может даже перекрыть влияние качества растворителя на конформацию макромолекул в растворе и соответственно их адсорбцию.

К такому же результату может привести наличие сильных взаимодействий макромолекул с поверхностью вследствие образования химических или водородных связей между функциональными группами полимера и активными центрами адсорбента и т.п.

Гораздо меньше данных о влиянии качества растворителя на адсорбцию полимеров дисперсными частицами из водных растворов. В работе [69] показано, что введение в раствор ПЭО пропанола в количестве свыше 15 % мол. приводит к росту адсорбции полимера на авросиле, что связывается с ухудшением качества растворителя в этих условиях и усилением процессов агрегатобразования и их перехода на поверхность. По данным [12-14, 19, 23, 24], адсорбированные на йодиде серебра, сульфиде оуры и кремнеземе количества поливинилового спирта с близкой  $M$  возрастают с увеличением числа неомыленных ацетатных групп в молекуле. Эта закономерность четко прослеживается на приведенном в качестве примера рис. I. II. По мнению авторов [12-14, 24, 70], указанная зависимость может быть обусловлена

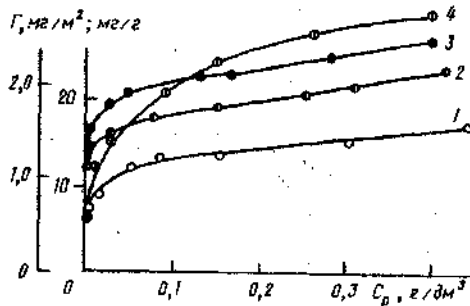


Рис. I. II. Изотермы адсорбции частицами золя йодида серебра ПВС-12 ( $M=2,2 \cdot 10^4$ ) (1), ПВС-2 ( $M=5,1 \cdot 10^4$ ) (2), ПВС-12 ( $M=5,9 \cdot 10^4$ ) (3) и ПВС-18 ( $M=6,5 \cdot 10^4$ ) (4)

на йодиде серебра, сульфиде оуры и кремнеземе количества поливинилового спирта с близкой  $M$  возрастают с увеличением числа неомыленных ацетатных групп в молекуле. Эта закономерность четко прослеживается на приведенном в качестве примера рис. I. II. По мнению авторов [12-14, 24, 70], указанная зависимость может быть обусловлена одновременным действием двух факторов: 1) ухудшением качества воды как растворителя для образцов ПВС с большим содержанием ацетатных групп (этот вывод подтверждают результаты вискозиметрических определений, согласно которым с ростом числа ацетатных групп наблюдается некоторое уменьшение  $\alpha$  и увеличение  $k$  [12, 13, 70]), что по теории [66] должно привести к росту адсорбции; 2) усилением гидрофобного характера звеньев в ряду: ПВС-2 < ПВС-12 < ПВС-18 (цифра показывает содержание ацетатных групп в процентах), что приведет к росту свободной энергии их адсорбции на гидрофобном адсорбенте.

Хотя качество воды как растворителя для ПВС-2, ПВС-12 и ПВС-18 отличается не очень значительно [12, 13, 24, 70], однако по теории Силберберга [66] это может привести к существенным различиям в адсорбции полимеров. В то же время по этой теории адсорбция мало меняется с ростом энергии адсорбции элементарного звена. Отсюда сделано заключение [12, 24, 70], что ответственным за существенный рост



адсорбции в ряду ПВС-2 < ПВС-12 < ПВС-18 на указанных гидрофобных частицах является в основном ухудшение (пусть незначительное) качества растворителя. Однако эта тенденция не является общей, так как по величине адсорбции на оксиде цинка [29, 50] и железа [51] образцы поливинилового спирта располагаются в другой ряд: ПВС-12 < ПВС-2 < ПВС-18, совпадающий с рядом вторых вириальных коэффициентов  $A_2$  для их водных растворов [71]. Иначе говоря, в таких случаях с улучшением качества растворителя  $\Gamma$  растет, а не уменьшается. Эта необычная на первый взгляд закономерность объясняется, по мнению авторов [29, 50, 51], действием двух факторов: во-первых, тем, что полимер на оксидах адсорбируется на слое прочно связанной с поверхностью воды за счет образования водородных связей, причем лучше будет адсорбироваться образец, обладающий большим сродством к молекулам воды, т.е. ПВС-12. Во-вторых, указанный ряд адсорбции ПВС можно трактовать как результат конкуренции между процессами адсорбции и агрегации макромолекул в растворе. В растворах ПВС-18, для которых вода — худший, чем для остальных образцов, растворитель, агрегация начинается при меньших концентрациях полимера, чем у ПВС-2 или ПВС-12, что и приводит к меньшим величинам адсорбции в первом случае.

О влиянии полимерных добавок на устойчивость дисперсных систем во многих случаях судят по изменению коагулирующих концентраций электролитов (см. главы 4, 5). Кроме того, на практике часто возникает необходимость стабилизации или флокуляции полимерами электролитсодержащих суспензий, эмульсий сложного состава. Это обуславливает необходимость изучения адсорбции и адсорбционных слоев ИМС в присутствии добавок электролитов. Поскольку электролиты изменяют термодинамическое качество воды как растворителя многих неионных полимеров [57, 72, 73], то вопрос о влиянии солей на адсорбцию полимеров целесообразно рассмотреть в контексте их влияния на качество растворителя.

Результаты изучения адсорбции из водно-солевых растворов ПВС на поверхности дисперсных частиц йодида серебра [14, 70], сульфида сурьмы [13], оксидов цинка, титана, циркония [29, 50, 74],  $\text{PbO}$  на йодиде серебра [8] и кремнеземе [30], метилцеллюлозы на коллоидных осадках йодида серебра и сульфида сурьмы [15] показывают, что возрастающие добавки электролитов приводят к уменьшению количества адсорбированного полимера. Как видно из данных рис. 1.12, это уменьшение зависит в основном от концентрации вводимой соли и в меньшей степени от ее валентного состава. Аналогичные результаты были получены и для других изученных систем. Для поливинилового спирта тенденция к уменьшению адсорбции в присутствии одинаковых добавок электролита

усиливается в ряду: ПВС-2 < ПВС-12 < ПВС-18 [13, 14, 29]. Эффект снижения адсорбции полиэтиленоксида и метилцеллюлозы из растворов электролитов выражен слабее, чем для поливинилового спирта. В некоторых случаях, например для систем  $\text{LiClO}_4$  - ПВС - электролит [29, 57], после первоначального снижения наблюдалось некоторое увеличение  $\Gamma$  по мере повышения содержания в растворе соли.

Имеющиеся в литературе немногочисленные данные о влиянии добавок электролитов на характеристическую вязкость водных растворов ПВС и ПЭО свидетельствуют о том, что с ростом концентрации соли значения  $[\eta]$  изученных полимеров несколько уменьшаются в тем большей степени, чем выше содержание в растворе самого ВМС [57, 72, 73]. Так, в работе [57] показано, что характеристическая вязкость 0,2 % мас. растворов ПВС-2 при увеличении содержания в системе  $\text{KCl}$  от 0 до 0,1 моль/дм<sup>3</sup> уменьшается от 0,70 до 0,58 дл/г, а рассчитанные по уравнению Хаггинса константы  $k'$  при этом возрастают от 0,27 до 1,39. Эти результаты свидетельствуют о том, что термодинамическое качество воды как растворителя неионных полимеров по мере увеличения концентрации электролита в растворе ухудшается.

На основании приведенных выше данных можно было бы ожидать, что добавки электролитов, ухудшающие качество растворителя (а также благодаря их дегидратирующему и высаливающему действию), должны были бы привести, как и в случае низкомолекулярных ПАВ [75], к росту адсорбции неионных полимеров. Наблюдаемый на опыте противоположный эффект может быть обусловлен следующими причинами [8, 13, 14, 24, 76]: конкурентной адсорбцией ионов и полярных звеньев макромолекул на поверхности, изменениями характеристик двойного электрического слоя частиц в результате адсорбции полимера, а также усилением ион-дипольных взаимодействий противоионов ДЭС и полярных звеньев адсорбирующихся макромолекул (см. также раздел 3.5). Полярные звенья ПЭО и ПВС ориентированы, по-видимому, своими положительными (углеводородными) концами в сторону гидрофобной поверхности йодида серебра и других ча-

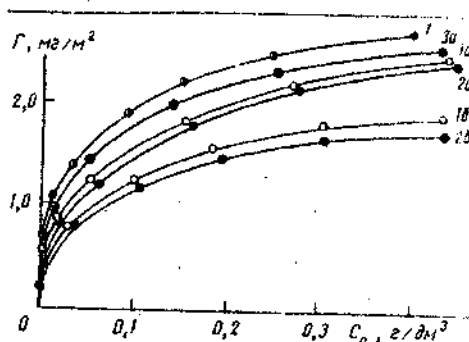


Рис. 1.12. Изотермы адсорбции ПВС-18 ( $M=6,5 \cdot 10^4$ ) частицами йодида серебра из воды (1); 0,2 М (1a) и 1,0 М (1b) раствора нитрата натрия; 0,2 М (2a) и 1,0 М (2b) раствора нитрата кальция и 0,025 М раствора нитрата лантана (3a)

стиц [6, 24, 76-78], поэтому можно предположить [76], что увеличение концентрации катионов в слое Штерна с ростом ионной силы раствора будет создавать возрастающее препятствие для подхода положительных концов диполей к отрицательно заряженной поверхности.

Добавки электролитов усиливают также образование агрегатов макромолекул в относительно концентрированных растворах полимеров, что, в свою очередь, приводит к усилению конкуренции между процессами агрегации и адсорбции макромолекул. Последний эффект может служить объяснением немонотонных изменений адсорбции поливинилового спирта на поверхности ряда дисперсных оксидов из различных водно-солевых растворов [29, 50, 57].

Влияние на адсорбцию температуры. Изменение температуры влияет на адсорбцию полимеров вследствие ее воздействия на подвижность макромолекул в растворе, на термодинамическое качество растворителя, на растворимость ВМС, на гибкость макромолекулярной цепи, а также на конкурирующую с адсорбцией полимера адсорбцию растворителя. Как следует из обобщенных в [1] данных, адсорбция одного и того же полимера может иметь различный температурный коэффициент в зависимости от природы используемого растворителя и адсорбента. Адсорбция полимеров в основном в отличие от адсорбции низкомолекулярных веществ протекает с увеличением энтальпии, т.е. возрастает с температурой. Такая зависимость была найдена, в частности, при изучении адсорбции полистиленоксидов из водных растворов на коллоидном осадке сульфида сурьмы: увеличение температуры от 20 до 50 °C приводило к росту  $\Pi_{30}$  от 35 до 50 мг/г [79]. Отрицательный знак теплоты адсорбции в подобных случаях обеспечивается существенным увеличением энтропии системы вследствие десорбции с поверхности большого числа молекул растворителя и изменением термодинамического качества растворителя [1].

Для полимерсодержащих дисперсных систем влияние температуры на адсорбцию ВМС имеет меньшее значение, чем влияние других факторов, так как регулирование устойчивости дисперсий с помощью полимерных добавок осуществляется обычно при постоянной (комнатной) температуре.

Влияние природы адсорбента на адсорбцию. Многочисленные опытные данные свидетельствуют о том, что величина адсорбции одного и того же полимера из одних и тех же растворителей изменяется в широких пределах в зависимости от природы адсорбента. Так, величина адсорбции близких по параметрам (по молекулярной массе и по числу ацетатных групп в молекуле) образцов поливинилового спирта достигает 3 мг/м<sup>2</sup> на частицах полистирола [38], 2 мг/г<sup>2</sup> на поверхности оксида цинка [50] и каолинита [10], 1,5 мг/г<sup>2</sup> на частицах йодида серебра [12, 14], 1,0 мг/м<sup>2</sup> на сульфиде сурьмы [13, 18] и много меньше 1 мг/м<sup>2</sup> на крем-

неземе [19]. Предельная величина адсорбции метилцеллюлозы частицами  $AgI$  составляет 0,8, а на поверхности  $Sb_2S_3$  - всего 0,4 мг/м<sup>2</sup> [25] и т.д.

В зависимости от природы адсорбента меняется ориентация контактирующих с поверхностью звеньев макромолекул. По данным [6, 24, 78], при адсорбции ПЭО и ПВС на частицах йодида серебра независимо от знака заряда поверхности дипольные звенья макромолекул ориентированы положительным полюсом к поверхности; при адсорбции этих полимеров на сульфиде сурьмы и диоксиде кремния ориентация звеньев, по-видимому, противоположна [58, 78].

Величина адсорбции, а также структура адсорбционного полимерного слоя в значительной мере определяются характером взаимодействия макромолекул с поверхностью, т.е. типом адсорбционной связи. Неионные полимеры могут закрепляться на поверхности за счет действия дисперсионных сил с помощью водородных связей, а также ион-дипольных взаимодействий между потенциалопределяющими ионами поверхности или ионами двойного слоя с дипольными звеньями полимера. В случае адсорбции на заряженной поверхности полиэлектролитов важное значение приобретают и силы электростатического взаимодействия.

В литературе высказывается мнение, что адсорбционная связь наиболее часто изученных неионных полимеров - поливинилового спирта и полиэтиленоксида - с поверхностью кремнезема [58, 18, 80] оксидов металлов [25, 26, 51, 82] и глинистых минералов [9, 27, 83] является по своей природе водородной связью. Тадрос [81] выполнил детальное исследование адсорбции ПВС на различных формах кремнезема и показал, что на непрокаленном образце  $SiO_2$  не обнаружено никакой адсорбции, а в суспензии свежeproкаленного образца наблюдается существенное уменьшение адсорбции (от 0,5 до 0,15 мг/м<sup>2</sup>) с ростом pH от 2,6 до 8,3. При увеличении температуры термообработки (прокаливания) сорбента до 700°C адсорбция растет, затем уменьшается. Ярко выраженный эффект влияния pH на  $\Gamma$  автор объясняет постепенным уменьшением сродства полимера к поверхности по мере ионизации поверхностных силанольных групп. Аналогичная зависимость адсорбции ПЭО на кремнеземе была найдена Рубио и Китченер [83]. Результаты исследования адсорбции ПВС на кремнеземе методом ИК-спектроскопии на вакуумированных и термообработанных образцах свидетельствует о том, что центрами для адсорбции данного полимера являются как "изолированные" силанольные, так и силоксановые группы [81], в отличие от адсорбции ПЭО, где адсорбционными центрами являются только "изолированные" силанолы [83].

Авторы [83] отвергают распространенное ранее упрощенное представление о том, что уменьшение адсорбции ПЭО и ПВС на кремнеземе с

ростом pH обусловлено простым снижением числа недиссоциированных OH-групп, способных образовать водородную связь, на том основании, что даже при pH 6 число ионизированных OH-групп меньше 1 % от имеющихся. По Айлеру [84], уменьшение сорбции ПМС на  $SiO_2$  с ростом pH обусловлено экранирующим эффектом гидратированных противоионов; при высоких pH поверхность недоступна для полимера и иных молекул из-за стерического препятствия за счет гидратированных ионов натрия бо́льшей поверхности. По Ликлема [85], молекулы воды, связанные водородными связями, адсорбируются лучше, чем сегменты ПМС.

По данным [86], адсорбированные белки и белки (желатина) образуют с поверхностью диоксида кремния водородную связь; эти авторы установили также существенное влияние pH среды на конформацию макромолекул в адсорбционном слое.

Результаты ряда работ указывают на важную роль молекул воды в образовании адсорбционных связей гидрофильных макромолекул с поверхностью адсорбента. Это тем более вероятно, что по данным ЯМР спектроскопии водорастворимые полимеры сильно гидратированы и их элементарные звенья прочно связывают 2-3 молекулы воды, не теряющие своей подвижности (невымораживающие) даже при температурах  $-8^{\circ}C$  и ниже [87-89]. Так, в работах [27, 83] показано, что адсорбция ПМС на монтмориллоните растет с увеличением содержания в нем воды, причем молекулы воды, прочно связанные с обменными катионами и OH-группами минерала, не вытесняются при адсорбции полимера, а дают связь с его гидроксильными группами по схеме:  $Me^{2+} \dots \underset{H}{O} - H \dots \underset{H}{O} - OH - CH_2 -$ . Эта "зажатая" мостиковая вода удаляется лишь при  $150^{\circ}C$ .

В работах Б.Э.Платонова и др. [29, 50, 52, 61, 82, 90-94] с помощью комплексных измерений методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, МНПВО, потенциала течения и вискозиметрии детально изучена адсорбция различных образцов поливинилового спирта на поверхности дисперсных оксидов кремния, алюминия, цинка, титана, марганца, железа, никеля, циркония. Показано, что для всех указанных оксидов, за исключением  $SiO_2$ , величина адсорбции ПМС возрастает по мере повышения pH среды, тогда как для кремнезема наблюдается обратная зависимость. Для  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$  и  $NiO$  с высокой pH<sub>т.н.з.</sub> (составляющих 8,6; 8,9 и 10,1 ед. pH соответственно) значения  $\Gamma$  повышаются вплоть до pH, близких к pH<sub>т.н.з.</sub> Оксиды делается предположение, что в случае указанных оксидов адсорбция полимера осуществляется за счет образования водородных связей между электронейтральными кислотно-основными центрами поверхности и OH-группами полимера. В то же время эта модель не согласуется с экспериментальными данными, полученными для оксидов с низкими pH<sub>т.н.з.</sub> -  $MnO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  (pH<sub>т.н.з.</sub> = 3,0, 4,0 и 4,5).

так как для этих систем обнаружен рост  $\Gamma$  по мере удаления pH среды от pH<sub>Т.н.з.</sub>. Это позволяет предположить образование в данном случае также неводородных донорно-акцепторных адсорбционных связей ПВС с поверхностью.

При адсорбции из водных растворов полярные звенья макромолекулы конкурируют с молекулами воды, которые способны адсорбироваться на гидроксильной поверхности оксидов. Адсорбированная вода удерживается на поверхности оксида тем сильнее, чем выше его pH и, следовательно, тем труднее вытеснить ее адсорбирующимися звеньями ПВС. Результаты исследования влияния pH на  $\Gamma$  позволяют предположить, что на оксидах с высокими значениями pH<sub>Т.н.з.</sub> ( $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $NiO$ ) ПВС адсорбируется посредством "закатой", "мостиковой" воды [3, 9, 94]. Для оксидов с низкими pH<sub>Т.н.з.</sub> возможно вытеснение воды из приповерхностного слоя адсорбирующимися звеньями ПВС и образование ими неводородных донорно-акцепторных связей за счет электроноакцепторных уровней в поверхностном слое оксида [94]. Результаты перечисленных работ показывают, что при адсорбции ПВС на оксидах с высокими pH<sub>Т.н.з.</sub> главную роль играют водородные связи, а на оксидах с низкими pH<sub>Т.н.з.</sub> неводородные донорно-акцепторные связи.

Результаты исследования систем оксид — раствор ПВС методом ЯМР-и ИК-спектроскопии свидетельствуют о том, что степень вытеснения молекул воды из приповерхностного слоя  $Al_2O_3$  и, в особенности,  $ZnO$  адсорбирующимися макромолекулами меньше по сравнению с  $SiO_2$ , а прослойка "закатой" воды значительно толще [82, 93, 94]. По мнению этих авторов, адсорбция макромолекул поливинилового спирта из водных растворов происходит не непосредственно на поверхности  $ZnO$  и  $Al_2O_3$ , а на полимолекулярном слое связанной с их поверхностью воды, причем толщина этой водной "подложки", по-видимому, возрастает при переходе к оксидам с высокими значениями pH<sub>Т.н.з.</sub>.

Таким образом, гидрофильность поверхности и структура гидратных слоев, ее способность замещаться звеньями адсорбирующихся макромолекул являются важным фактором, определяющим адсорбцию нейонных полимеров на оксидах. Здесь уместно отметить также, что участие молекул воды в образовании адсорбционной связи предполагается даже в случае таких адсорбентов, как йодид серебра и сульфид сурьмы [13, 14, 81]. Подтверждением такого участия является то, что высушивание осадка  $Sb_2S_3$  приводит к уменьшению предельной величины адсорбции полиэтиленоксида и сродства этого полимера к его поверхности [49]. По-видимому, дальнейшее развитие наших представлений об адсорбции нейонных полимеров в значительной степени связано с выяснением роли молекул растворителя в адсорбционном взаимодействии макромолекул с поверхностью адсорбента.

Особенности адсорбции полиэлектролитов. Для стабилизации и особенно флокуляции дисперсных систем широко применяются водорастворимые полиэлектролиты — как синтетические, так и природного происхождения (главы 4, 5). Поэтому целесообразно рассмотреть особенности адсорбции полиэлектролитов дисперсными частицами. Необходимо отметить, что адсорбция полиэлектролитов (ПЭ) — явление, более сложное, чем адсорбция незаряженных полимеров вследствие появления в этом случае дополнительных (электрических) взаимодействий адсорбента и адсорбата. Величина адсорбции ПЭ на заряженной поверхности зависит не только от энергии адсорбции элементарного звена, концентрации адсорбата, молекулярной массы образца, термодинамического качества растворителя и т.п. (как в случае нейонных полимеров), но и от плотности зарядов поверхности макроиона, степени экранирования зарядов полиэлектролита и пр.

Во многих системах вклад электрического фактора может доминировать над вкладом других факторов в адсорбцию полиэлектролита. О важной роли соотношения электрических и неэлектрических взаимодействий в адсорбции ПЭ свидетельствуют такие факты. Анионные полиэлектролиты могут адсорбироваться на отрицательно заряженных частицах (т.е. здесь доминируют неэлектрические силы взаимодействия), но высокий заряд последних может препятствовать адсорбции (т.е. в этом случае начинают преобладать электрические силы отталкивания) [44, 95, 96]. На этом принципе основан способ разделения смесей минералов — суспензий оксидов железа и кремния: частицы оксида железа флокулируют отрицательно заряженным полиакриламидом, в то время как кремнезем остается в растворе, поскольку он несет достаточно большой отрицательный заряд, препятствующий адсорбции макромолекул полиэлектролита [95]. Тот же прием используется, например, для препятствия адсорбции протазинов крови на стенках кровеносных сосудов их обработкой высокозаряженными полисахаридами — гепарином [96] и т.п.

Ю.С. Липатов [44] показал, что рост степени ионизации полиметакриловой кислоты приводит к увеличению ее адсорбции на положительно заряженной поверхности сульфида цинка и к уменьшению / на отрицательно заряженных осадках оксидов алюминия и кремния. Увеличение удельной адсорбции ПМАК на дисперсных осадках при переходе от неионизированной формы полимера к ионизированной позволяет сделать вывод о преобладающем влиянии электростатических взаимодействий на процесс адсорбции, которые в данном случае способствуют переходу макромолекул на поверхность.

В наших работах [43, 48] приведены результаты исследований адсорбции анионных полиэлектролитов — натриевых солей карбоксиметил-

целлюлозы (КМЦ) различной степени замещения гидроксильных групп на карбоксиметильные и различной молекулярной массы — отрицательно заряженными дисперсными частицами йодида серебра и сульфида сурьмы, а также на поверхности положительно заряженных частиц меламинаформальдегида. Обнаружено (рис. 1.13), что крутизна подъема изотерм и предельные величины адсорбции КМЦ на одноименно заряженных поверхностях  $AgI$  и  $Sb_2S_3$  существенно меньше ( $\Gamma_{\infty}$  составляет всего 0,3–0,4 мг/м<sup>2</sup>) чем таковые, характерные для адсорбции нейонных полимеров на этих же адсорбентах. В противоположность этому адсорбция КМЦ на частицах меламинаформальдегида описывается изотермами "высокого сродства" и  $\Gamma_{\infty}$  здесь достигает

2 мг/м<sup>2</sup> (рис. 1.14). Таким образом, в последнем случае налицо стимулирующее действие на адсорбцию противоположного заряда поверхности. Для всех рассмотренных систем характерно существенное увеличение удельной адсорбции с ростом молекулярной массы полиэлектролита.

Закономерности и механизм адсорбции полиэлектролитов на заряженной поверхности наиболее детально изучены в работах Норде и Ликлема [97 – 101] на примере адсорбции альбумина человеческой плазмы и рибонуклеазы поджелудочной железы крупного рогатого скота на частицах латекса полистирола. Показано, что адсорбция указанных протеинов описывается изотермами "высокого сродства", причем максимальная адсорбция (для альбумина  $\Gamma_{\infty}$  при 37 °С равна 2,2 мг/м<sup>2</sup>, а при 5 °С достигает 3,0 мг/м<sup>2</sup>) наблюдается в изоэлектрической точке полиэлектролита, составляющая для альбумина 4,8, а для рибонуклеазы 9,5 единиц pH. Аналогичная зависимость  $\Gamma(\rho H)$  отмечена и при ад-

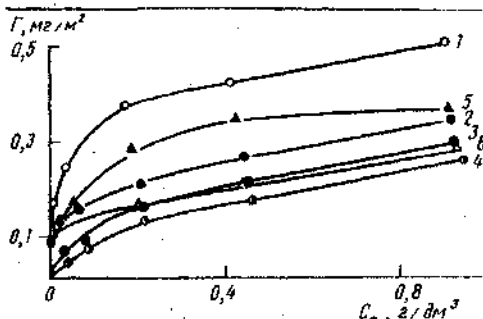


Рис. 1.13. Изотермы адсорбции коллоидным осадком сульфида сурьмы КМЦ 800/86 (1), 530/83 (2), 415/85 (3), 230/81 (4), 250/156 (5) и 390/57 (6). (Обозначения те же, что и на рис. 1.7)

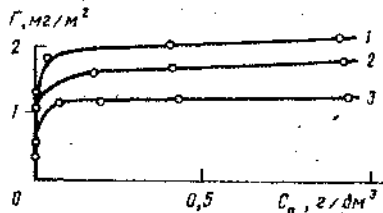


Рис. 1.14. Изотермы адсорбции КМЦ 800/86 (1), 530/83 (2) и 239/81 (3) частицами меламинаформальдегида. (Обозначения те же, что и на рис. 1.7)



сорбции других белков и протеинов на самых различных по своей природе поверхностях; например, желатины на частицах латекса полистирола [32] и на поверхности эмульсий масла в воде [102], альбумина бычьей сыворотки на дисперсных кремнеземах [21], трипсина на поверхности раздела масло - вода [103] и др. Отсюда можно сделать вывод, что уменьшение удельной адсорбции полиэлектролитов - полиамфолитов по мере удаления от изоэлектрической точки обусловлено свойствами самих макроионов в растворе. Величина адсорбции протеинов и белков определяется, по-видимому, конформационной устойчивостью их макромолекул, их внутренней когезией. В изоэлектрической точке, которой соответствует равенство положительно и отрицательно заряженных групп, молекулярная структура протеинов и белков наиболее устойчива, и поэтому макромолекулы в этом состоянии меньше подвергаются деформации; что и служит причиной максимальной адсорбции этих веществ в изоэлектрической точке.

Результаты потенциометрического титрования латекса полистирола с адсорбированным альбумином и рибонуклеазой, исследования зависимости электрокинетического потенциала частиц от  $\Gamma$  и ионной силы раствора, изменений равновесных значений pH системы вследствие адсорбции полиэлектролита, а также дифференциальных теплот адсорбции подтверждают представления о решающем вкладе структурных изменений молекул протеинов в их адсорбции на поверхности частиц латекса полистирола [97-101].

Возрастание крутизны подъема начальных участков изотерм адсорбции по мере увеличения температуры, а также нетривиальные изменения  $\Gamma_{\infty}$  с ростом заряда поверхности адсорбента (адсорбция как катионной, так и анионной форм протеинов больше на частицах латекса с плотностью заряда  $\sigma_p = -15,5 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$  по сравнению с латексом с  $\sigma_p = -2,3 \text{ мкКл} \cdot \text{см}^{-2}$  [97]) рассматривается Норде и Ликлема как свидетельство того, что адсорбция альбумина и рибонуклеазы определяется не только кулоновскими силами взаимодействия поверхности полистирола и молекул протеина. Значительную роль в процессе адсорбции в данном случае играет и гидрофобное взаимодействие.

Вывод о важной роли гидрофобных взаимодействий при адсорбции на твердой поверхности полиэлектролитов подтверждают и результаты наших исследований [24], показывающие, что величина адсорбции солей карбоксиметилцеллюлозы на поверхности отрицательно заряженных дисперсных частиц йодида серебра и сульфида сурьмы возрастает при примерно одинаковой молекулярной массе адсорбата по мере увеличения числа карбоксиметильных групп в молекуле, т.е. одноименного с поверхностью заряда макроиона (см. рис.1.13). Очевидно, вклад гидрофобных

взаимодействий в адсорбцию возрастает при переходе к образцам с более высокой степенью замещения гидроксильных групп карбоксиметильными.

В работе Ю.И.Тарасевича с соавторами [21] также показано, что максимальная величина адсорбции альбумина и ряда белков на непористых (аэросил), крупнопористых (силохром) и среднепористых (силикагель) синтетических кремнеземах наблюдается вблизи изоэлектрической точки полиэлектролита. Различия в величине удельной адсорбции на этих сорбентах объясняются неодинаковой концентрацией гидроксильных групп на их поверхности, обуславливающие их среднюю гидрофильность. Гидрофильность силикагеля выше гидрофильности аэросила. Так как на поверхности гидрофобных адсорбентов степень разворачивания белковых глобул выше, чем на поверхности гидрофильных материалов [104], то увеличение площади, занимаемой одной молекулой на поверхности аэросилов, вызывает уменьшение  $\Gamma$  альбумина на этих сорбентах по сравнению с силикагелем.

О важной роли геометрического фактора, размеров макроионов в растворе на адсорбции полиэлектролитов свидетельствуют результаты работ [43, 48], в которых показано, что повышение ионной силы раствора приводит к существенному увеличению удельной адсорбции солей КМЦ как на отрицательно заряженных частицах йодида серебра и сульфата сурьмы, так и положительно заряженной поверхности меламинформальдегида. Этот эффект может быть рационально объяснен уменьшением характеристической вязкости растворов КМЦ, радиуса эквивалентной сферы и среднеквадратичных расстояний между концами полимерной цепи вследствие сворачивания полимерного клубка при экранировании заряда макроиона [105]. Уменьшение размеров адсорбирующихся кинетических единиц, естественно, сопровождается при прочих равных условиях ростом адсорбции.

### 1.3. Параметры адсорбционного слоя ВМС и методы их определения

Если на основании изотерм адсорбции низкомолекулярных веществ можно высказать определенные соображения о структуре адсорбционного слоя, то изотермы адсорбции полимеров в этом смысле являются менее информативными. Для описания этой структуры необходимо располагать данными не только о величине удельной адсорбции, но и о распределении адсорбированного вещества в пределах адсорбционного слоя. Поскольку конформация адсорбированных макромолекул непрерывно меняется, то для указанной цели пригодны лишь статистические методы. Лучшей характеристикой адсорбционного полимерного слоя является распре-

деление средней плотности звеньев (сегментов)<sup>I</sup> в функции расстояния от поверхности  $\rho(x)$ . В то же время до настоящего времени нет экспериментальных методов определения этого распределения; кроме того, функция  $\rho(x)$  является сама по себе сложным параметром, состоящим из распределения средней плотности звеньев, непосредственно контактирующих с поверхностью, и распределения средней плотности звеньев, находящихся в петлях и хвостах. Поэтому в большинстве работ используют такие доступные измерению параметры адсорбционного слоя, как доля элементарных звеньев полимерной цепи, непосредственно контактирующих с поверхностью ( $\nu$ ); доля поверхности, занятой адсорбированными звеньями ( $\theta$ ), средняя (эффективная) толщина адсорбционного слоя ( $h$ ). Определение этих параметров требует применения специальных методов и возможно лишь для модельных систем.

Рассмотрим вкратце методы и результаты определения указанных характеристик адсорбционного слоя.

#### 1.3.1. Доля звеньев, контактирующих с поверхностью

Эту характеристику чаще находят на основании результатов спектроскопических исследований, в том числе по данным ИК-, ЭПР- и ЯМР-спектров адсорбированных макромолекул. Ограничением этих методов является их приложимость лишь к ВМС, содержащим определенные функциональные группы, взаимодействующие с поверхностью.

Метод ИК-спектроскопии пригоден, в первую очередь, для определения при адсорбции на гидроксилсодержащей поверхности (например, оксидов) высокомолекулярных веществ, способных образовать водородную связь с адсорбентом. Как известно, при образовании водородной связи происходит смещение полосы поглощения функциональной группы (гидроксильной, карбоксильной, карбонильной и т.п.) полимера. Отношение интенсивностей поглощения свободных, т.е. невозмущенных водородной связью функциональных групп к таковым для возмущенных групп дает представление о доле связанных с поверхностью звеньев. Таким путем были найдены, например, значения  $\nu$  адсорбированных алкилметакрилатов [106] и полиуретилметакрилата [107] на поверхности диоксида кремния. Данный метод пригоден для измерений  $\nu$  при адсорбции ВМС из неводных сред; присутствие даже следовых количеств воды на поверхности, участвующей в образовании адсорбционной связи между макромолекулой и ОН-группами адсорбента, может исказить результаты определения этого

<sup>I</sup> Понятия "звено" и "сегмент" в работе употреблены как синонимы согласно терминологии, принятой в большинстве иностранных источников.

параметра. Ограничением метода является также его применимость лишь для сильноразвитых поверхностей.

Калориметрический метод измерения  $\nu$ . В последнее время для определения  $\nu$  используют прямые калориметрические измерения теплот адсорбции полимеров и установление их связей с изотермами адсорбции. При условии пренебрежения энергией взаимодействия адсорбированных полимерных молекул дифференциальная энтальпия адсорбции [2, 108]

$$D_A = \frac{d\Delta H(\theta)}{dN} = \frac{dn}{dN} (\Delta H_{p,A} - \Delta H_{L,p} - \Delta H_{L,A}), \quad (1.3)$$

где  $N = \Gamma/M_n$  - число адсорбированных полимерных молекул в мономерных единицах;  $\Gamma$  - масса адсорбированного полимера, г;  $M_n$  - молекулярная масса элементарного звена;  $n$  - число центров поверхности, покрытых звеньями;  $\Delta H_{p,A}$  - энтальпия адсорбции на моль элементарных звеньев;  $\Delta H_{L,A}$  - теплота смачивания на моль активных центров на поверхности;  $\Delta H_{L,p}$  - энтальпия десольватации на моль адсорбированных звеньев;  $D_A$  - доля звеньев, связанных с поверхностью.

Данные по теплотам адсорбции полиэтиленгликоля на поверхности аэросила показывают, что на начальных участках изотерм происходит связывание порядка 50 % звеньев в хорошем соответствии с результатами определения  $\nu$  методом ИК-спектроскопии. В области адсорбционного насыщения  $\nu$  составляет 0,2-0,25.

И.С.Липатов [2] отмечает, что число связанных с поверхностью звеньев может изменяться с температурой, поскольку при этом изменяются конформация полимерной цепи и взаимодействие макромолекул друг с другом и с растворителем. Вследствие этого при изменении температуры условия для контакта макромолекулы с поверхностью будут иными.

В литературе имеются сообщения о попытках определения доли адсорбционно-связанных с поверхностью звеньев с помощью электронного парамагнитного резонанса [109, 110]. Для этой цели используют полимеры, меченные спиновой меткой. Ширина и форма линий спектров ЭПР определяются вращательным временем корреляции. Поскольку звенья, адсорбированные на поверхности, имеют меньшие времена корреляции, чем звенья в петлях и хвостах, то по соотношению соответствующих времен корреляции (при условии равномерного распределения спиновой метки вдоль цепи) можно определить долю элементарных звеньев, связанных непосредственно с поверхностью и локализованных в простирающихся в раствор петлях и хвостах. Таким методом были, например, определены значения  $\nu$  при адсорбции на аэросиле сополимера  $N$ -винилпирролидина и аллиламина [110]. Определенным недостатком этого метода явля-

ется то, что трудно определить, к какому состоянию отнести звенья, обладающие промежуточной подвижностью, т.е. звенья, находящиеся в петлях, но расположенные близко к поверхности.

С помощью метода ЭПР было также показано, что ухудшение термодинамического качества растворителя ведет к увеличению доли непоосредственно контактирующих с поверхностью звеньев.

Для измерения доли связанных с поверхностью звеньев в водных растворах может быть использован также метод ЯМР-спектроскопии, как это показано на примере адсорбции полиметакрилата на твердой поверхности [111], или лазерная рамановская спектроскопия [3]. Новые возможности для определения  $\chi$  представляет электроповерхностные измерения, позволяющие оценить изменения поверхностного заряда и степень вытеснения ориентированных диполей воды из приповерхностного слоя в результате адсорбции звеньев макромолекул. Электроповерхностные методы исследования структуры адсорбционных полимерных слоев будут детально рассмотрены в разделе 3.5.

В большинстве работ показано, что значения  $\chi$  колеблется в пределах 0,2-0,5; уменьшаясь с ростом адсорбции. Эти результаты подтверждают модель адсорбции в виде петель и хвостов.

#### 1.3.2. Степень заполнения поверхности адсорбированным полимером

На основе данных о смещении точки нулевого заряда или изоэлектрической точки адсорбента в результате адсорбции ИМС может быть рассчитана степень заполнения поверхности адсорбированным полимером.

#### 1.3.3. Толщина адсорбционного слоя $\delta$

Для измерения толщины адсорбционных слоев полимеров на твердой поверхности могут быть использованы различные физические, физико-химические и коллоидно-химические методы: эллипсометрия; определение коэффициента диффузии; спектроскопия интенсивности флуктуаций; метод нарушенного полного отражения в УФ области; измерения интенсивности поляризованного света, рассеянного частицами; интерференция света; вискозиметрия; седиментация; измерения объема осадков и электрокинетические измерения.

Эллипсометрия является одним из наиболее мощных и информативных методов изучения адсорбционных полимерных слоев, позволяющим одновременно получить сведения о толщине слоя и средней плотности звеньев в его пределах [112]. Этот метод дает возможность измерять  $\delta$  на поверхности погруженного в раствор адсорбента, т.е. не нарушая конформации адсорбированного полимера. Однако он применим только к отражающим свет зеркальным поверхностям, т.е. металлическим адсорбентам. Техника эллипсометрии и ее применение к изучению адсорбции полне-

ров описаны в работе [112], а также в монографии [1]. С помощью данного метода были, например, измерены толщины адсорбционного слоя полистирола на металлической поверхности (хром, железо) в циклогексане в зависимости от продолжительности контакта макромолекул с поверхностью, молекулярной массы адсорбата и др. Показано, что толщина слоя существенно растет по мере увеличения  $M$  полимера, достигая для образца с молекулярной массой  $3,3 \cdot 10^6$  более 100 нм. Концентрация полистирола в адсорбционном слое при этом составляет около 10 %. Из-за отмеченных выше ограничений эллипсометрия малоприменима для изучения адсорбционных слоев на поверхности дисперсных частиц, поэтому подробно здесь не рассматривается.

Метод спектроскопии внутреннего отражения (метод многократно нарушенного полного отражения в УФ- или ИК-области — метод МНПВО) основан на измерении коэффициентов отражения двух пучков света — поляризованных параллельно и перпендикулярно плоскости падения от элемента приставки МНПВО, выполненного из кварца или кремния и германия, на который с помощью специальных методик наносится (или переносится) слой ИМС. Чувствительность метода зависит от разности показателей преломления в слое, подложке и среде. Преимущество данного метода по сравнению с эллипсометрией состоит в том, что он позволяет оценить также распределение плотности звеньев в адсорбционном слое, если падающий свет не проникает на глубину, превышающую толщину адсорбционного слоя. Подробнее о методе спектроскопии внутреннего отражения см. в работе [113]. Данный метод широко используется в работах В.Н.Измайловой с сотрудниками для измерения толщины адсорбционных слоев желатина, трипсина и других белковых молекул, образующихся на жидких границах раздела фаз и на границе раздела жидкость — воздух [31, 46, 47, 102–104]. Показано, что формирование адсорбционных слоев белков на границе их водных растворов с неполярными фазами заканчивается в течение 2–4 ч. Толщины адсорбционного слоя желатина на границе ее водного раствора с воздухом, бензолом и четыреххлористым углеродом достигают соответственно 15; 20 и 35 нм [46, 47].

Несколько подробнее рассмотрим коллоидно-химические методы определения толщины адсорбционных слоев ИМС, пригодные для оценки  $\delta$  на поверхности дисперсных частиц. К ним в первую очередь относятся гидродинамические методы, позволяющие определить "гидродинамическую" толщину слоя, т.е. расстояние от поверхности до плоскости скольжения, где происходит скачкообразное изменение вязкости жидкости. Эта толщина в основном меньше, чем общая (максимальная) толщина, т.е. расстояние от границы раздела до координаты наиболее удаленного звена. Для изучения полимеросодержащих дисперсных систем используются

такие гидродинамические методы, как вискозиметрия, седиментация, центрифугирование и ультрацентрифугирование.

Вискозиметрический метод определения  $h$  основан на том принципе, что вязкость разбавленной дисперсии из непроницаемых (жестких) незаряженных частиц в ньютоновской жидкости зависит только от объемной доли твердой фазы. Формирование на поверхности частиц гидродинамически непроницаемого адсорбционного полимерного слоя должно привести к увеличению объемной доли твердой фазы и вязкости дисперсии.

Зависимость вязкости дисперсии от объемной доли твердой фазы  $\varphi$  выражается равенством [12, 70]:

$$\eta_{\text{отн}} / \varphi = k_E + k' k_E^2 \varphi, \quad (1.4)$$

где  $\eta_{\text{отн}}$  — относительная вязкость, т.е. отношение вязкости суспензии к вязкости среды;  $k_E$  — коэффициент Эйнштейна;  $k'$  — константа Хаггинса. Значение  $k_E$  зависит от формы частиц: для незаряженных сфериче-ских частиц оно равно 2,5 [12, 70], для эллипсоидальных частиц с соотношением осей 2/1 значение  $k_E$  составляет 2,8 [14]. В общем случае с ростом анизодиметрии частиц величина коэффициента Эйнштейна увеличивается. Приведенное уравнение справедливо для разбавленных дисперсий, состоящих из непроницаемых (упругих) незаряженных частиц. Для заряженных частиц необходимо учитывать изменение вязкости в результате влияния электровязкостных эффектов, вклад которых возрастает по мере уменьшения ионной силы раствора и приводит к росту  $k_E$ .

В присутствии адсорбированного полимера объемная доля частиц увеличивается в  $f$  раз:

$$\varphi^* = f \varphi, \quad (1.5)$$

здесь  $\varphi^*$  — объемная доля полимерсодержащих частиц. При подстановке выражения (1.3) в уравнение (1.2) получаем [12, 70]:

$$\eta_{\text{отн}}^* / \varphi = k_E f + k' (k_E f)^2 \varphi. \quad (1.6)$$

По данному выражению, строя зависимость  $\eta_{\text{отн}}^* / \varphi(\varphi)$ , можно найти произведение  $k_E f$ , а исходя из зависимости  $\eta / \varphi(\varphi)$  уравнения (1.2) — значение эффективного коэффициента Эйнштейна. На основании полученных значений легко вычислить толщину адсорбционного полимерного слоя на поверхности сферических монодисперсных частиц по соотношению [12, 70]:

$$h = R(f^{1/3} - 1), \quad (1.7)$$

где  $R$  — радиус непокрытых частиц.

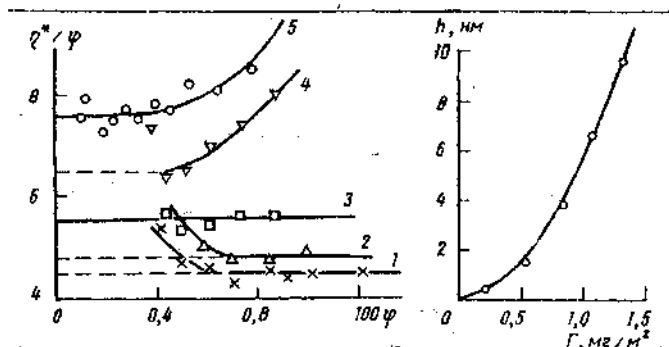


Рис. 1.15. Зависимость избытка относительной вязкости  $\eta_{sp}^*/\varphi$  золи йодида серебра, содержащего адсорбированный ПВС (1 % ацетатных групп) с  $M = 1,05 \cdot 10^5$  в количестве 0,22 (1), 0,54 (2), 0,85 (3), 1,08 (4) и 1,32 (5) мг/м<sup>2</sup> от объемной доли частиц в системе

Рис. 1.16. Зависимость "вискозиметрической" толщины слоя ПВС с  $M = 1,05 \cdot 10^5$  на частицах йодида серебра от величины удельной адсорбции полимера

Описанный метод был использован Флор и Лиглема [12, 70] для нахождения толщины адсорбционных слоев поливинилового спирта на поверхности близких к монодисперсным частиц золи йодида серебра.

Флокуляция, которая может происходить при добавлении к дисперсии полимеров, является осложняющим фактором, затрудняющим интерпретацию результатов вискозиметрических измерений. Поэтому авторы [12, 70] золи с добавкой ПВС пропускали через стеклянные фильтры для удаления агрегатов. Рассчитанное из зависимости  $\eta_{sp}^*/\varphi(\varphi)$  значение  $k_E$  для этой системы составляет 4,4, что выше теоретического (2,5) для сферических частиц. Такое различие может быть объяснено некоторым отличием формы частиц йодида серебра (они имеют форму ромбоэдров) от сферической, а также влиянием второго электровязкостного эффекта, обусловленного взаимодействием частиц вследствие перекрытия их двойных электрических слоев.

Данные рис. 1.15 показывают изменение  $\eta_{sp}^*/\varphi(\varphi)$  в зависимости от объемной доли частиц ( $r = 50$  нм) в золях  $AgI$  с различным содержанием адсорбированного поливинилового спирта ( $M = 105\ 000$ ). При низких степенях покрытия поверхности полимером форма кривых аналогична таковой для частиц без адсорбированного ПВС, но с ростом  $\Gamma$  отклонения от прямолинейного хода начинают при все меньших  $\varphi$ . При высоких  $\Gamma$  происходит инверсия наклона кривых  $\eta_{sp}^*/\varphi(\varphi)$ , что объясняется исчезновением вклада в  $\eta_{sp}^*$  электровязкостных эффектов. Результаты измерения "вискозиметрической" толщины ПВС на  $AgI$  показыва-



ны на рис. 1.16. Небольшая толщина слоя при малых  $\gamma$  указывает на высокую долю звеньев, контактирующих с поверхностью в этом случае. При дальнейшем росте адсорбции толщина полимерного слоя существенно увеличивается, достигая для  $\gamma = 1,5 \text{ мг/см}^2$  около 12 нм, что свидетельствует о формировании простирающихся в раствор длинных петель. Следует также отметить согласие хода зависимости  $h(\gamma)$  с таковой, полученной другими методами.

В работе [114] приведены результаты вискозиметрического определения толщины слоя адсорбированных метил-, лаурил-, цетил-, стеарил-, ацетонитрилметакрилатов и их сополимеров на поверхности дисперсного диоксида титана из органических растворителей. Вязкость системы измерялась на ротационном вискозиметре в широком диапазоне скоростей сдвига (от 300 до 4000  $\text{с}^{-1}$ ). Для исключения осложняющего влияния флокуляции частиц при вычислениях толщины использовались значения вязкости суспензий, полученные экстраполяцией к бесконечному градиенту скорости сдвига. В этой работе показано, что опытные данные для дисперсий с объемной долей твердой фазы до 15 % могут быть описаны уравнением:

$$\eta = \eta_0 (1 + 3\varphi + 23\varphi^2) \quad (1.8)$$

По данному уравнению рассчитаны разности между кажущимися и действительными объемами частиц и объем гидродинамического слоя адсорбированного полимера и толщина адсорбированного слоя в предположении, что полимер адсорбируется на всей поверхности. Полученные значения толщины адсорбированных слоев составляют 10–24 нм. Сравнительно небольшие толщины слоя, по мнению авторов [1], обусловлены тем, что для расчетов  $h$  в работе [114] применяли не площадь, доступную для адсорбции, а экспериментально найденную площадь поверхности адсорбента по БЭТ.

Ультрацентрифугирование и скорость седиментации позволяют определить толщину гидродинамически непроницаемого адсорбционного полимерного слоя для сферических частиц. Толщина слоя находится как приращение размера частиц в результате адсорбции ВМС, приводящее к изменению скорости седиментации под действием силы тяжести (для крупных и достаточно тяжелых частиц) или центробежной силы в ультрацентрифуге (для мелких и легких частиц). Коэффициент седиментации  $S^0$  частиц радиуса  $a_0$  и плотности  $\rho_1$ , экстраполированный к нулевой частицной концентрации [38]:

$$S^0 = 2a_0^2 (\rho_1 - \rho_0) / 9\eta_0 \quad (1.9)$$

где  $\rho_0$  — плотность;  $\eta_0$  — вязкость жидкости. Для полимерсодержащих частиц коэффициент седиментации имеет вид [38]:

$$S_{(h)}^0 = \frac{2a_0^3(\rho_1 - \rho_0) + 2(3ha_0' + 3a_0h^2 + h^3)(\rho_2 - \rho_0)}{9\eta_0(a_0 + h)}, \quad (1.10)$$

здесь  $\rho_2$  — плотность адсорбционного полимерного слоя;  $h$  — его толщина. Плотность адсорбционного слоя  $\rho_2$  вычисляется на основании изотерм адсорбции и данных об изменении плотности раствора полимера с концентрацией в предположении, что адсорбционный слой представляет плотную непроницаемую для растворителя оболочку и что парциальные молярные объемы полимера в адсорбционном слое и в объеме раствора одинаковы [38].

Для плотных (тяжелых) частиц коэффициент седиментации находится из данных о скорости седиментации, измеренной в градуированных цилиндрах после установления стационарного режима оседания [115]. Для мелких и легких частиц скорость седиментации определяют в ультрацентрифуге с фотографической записью перемещения границы раздела суспензия — осветленная жидкость во времени [116].

По скорости седиментации были найдены толщины адсорбционных слоев солей карбоксиметилцеллюлозы на поверхности меламинформальдегидных частиц радиуса 200, 550, 1050 нм [115]. Показано, что для различных образцов полимера они колеблются в пределах 40–110 нм, несколько увеличиваясь для данного образца с ростом размеров частиц. С повышением концентрации электролита ( $\text{NaCl}$ ) в системе  $h$  уменьшается, что свидетельствует о сжатии полимерного клубка с ростом полной силы раствора. Результаты определения толщины слоев расфракционированных образцов поливинилового спирта на поверхности частиц полистирола [116] приведены в табл. 1.2.

Определение  $h$  по объему осадков. Этот метод тоже основан на предположении о формировании на поверхности сферических монодисперсных частиц несжимающихся адсорбционных слоев. Образование достаточно толстого адсорбционного слоя приведет к росту размеров частиц и соответственно объема плотноупакованного осадка. Для крупных и тяжелых частиц упаковка также происходит под действием силы тяжести, а для легких, — при дополнительном действии центробежной силы (медленное центрифугирование)..

Зная объемную долю частиц в осадке и способ упаковки, можно рассчитать расстояние между центрами сфер, а следовательно, и приращение объема и толщину адсорбционного слоя высокомолекулярного вещества. Например, радиус полимерсодержащих частиц в случае их плотной упаковки в гексагональной ячейке выражается [116]:

$$a = (0,7405 \sqrt{\rho_p a_0^3 / m})^{1/3} \quad (1.11)$$

где  $m$  - масса частиц;  $V$  - суммарный седиментационный объем; здесь 0,7405 - коэффициент упаковки в гексагональной ячейке. Толщина слоя  $h$  вычисляется из соотношения  $a = a_0 + h$ . Расчет  $h$  можно производить и по видоизмененной формуле [115]:

$$h = \Delta V k / S m, \quad (1.12)$$

где  $\Delta V$  - приращение объема частиц в результате адсорбции полимера;  $S$  - их удельная поверхность. В случае свободной случайной упаковки сфер коэффициент упаковки составляет 0,62. Этим методом были определены толщины адсорбционных слоев ПВС и КМ1 на поверхности сферических монодисперсных частиц полистирола и соответственно меламин-формальдегида [115, 116]; часть полученных авторами результатов приведена в табл. 1.2.

По результатам измерения коэффициента диффузии частиц  $D$  можно определить радиус сферических частиц по формуле Стокса:

$$a = kT / 6\pi\eta_0 D. \quad (1.13)$$

Для полимерсодержащих частиц  $a = a_0 + h$  (где  $a_0$  - радиус "голых" частиц). Коэффициент диффузии может быть определен с помощью спектроскопии интенсивности флуктуаций, описанной в работе [116]. Этот метод использовался для нахождения  $h$  поливинилового спирта на поверхности частиц полистирола (см. табл. 1.2).

**Электрофорез.** Этот метод основан на том, что в результате адсорбции нейонных полимеров обычно происходит смещение плоскости скольжения в глубь жидкой фазы, следствием чего является снижение электрокинетического потенциала. По уменьшению  $\zeta$ -потенциала в сравнении с его исходным значением можно в определенных условиях вычислить толщину полимерной оболочки, как это детально описано в разделе 3.5.

Гарвей, Тадрос и Винсент [116] провели детальные исследования адсорбционных слоев расфракционированных образцов поливинилового спирта на поверхности частиц монодисперсных полистирольных латексов, измеряя их толщины различными методами. Результаты этих опытов приведены в табл. 1.2. Как видно, значения толщины слоев ПВС, определенные различными методами (за исключением электрофореза), хорошо согласуются между собой, особенно для высокомолекулярных образцов. Величины "электрофоретической" толщины оказались выше таковых, найден-

Т а б л и ц а 1.2. Толщина адсорбционных слоев (нм) различных фракций полиметилового спирта на поверхности частиц полистирола, полученные различными методами [115]

Фракция	М · 10 <sup>-3</sup>	Ультрацентрифугирование		Спектроскопия интенсивности флуоресценции	Электрофорез		По объему осадков при центрифугировании с числом оборотов/мин			
		для частиц радиуса 7/2 нм	для частиц радиуса 165 нм		в 10 <sup>-3</sup> М	В 10 <sup>-4</sup> М	МГ	МГ	500	1000
		для частиц радиуса 165 нм	для частиц радиуса 165 нм				а	б	б	
С	67	25,5±3,2	38,0±3,0	38,2±3,0	-	-	-	39,7	28,6	
I	43	19,7±2,2	27,5±3,5	28,9±3,0	-	-	-	33,5	29,3	
	28	14,0±1,7	18,0±3,0	22,2±3,0	-	-	37,7	30,8	19,3	
	17	9,8±2,4	12,0±3,0	19,4±3,0	-	-	29,6	26,3	15,2	
О	8	3,3±1,9	3,5±2,5	7,1±3,0	10,7	24,3	-	19,5	9,0	
Нефракци- рованный	45	22,6±2,6	32,6±5,0	32,7±3,0	-	-	-	29,4	-	

Примечание: а - рассчитано в предположении гексагональной упаковки; б - в предположении произвольной упаковки.

ных другими методами, что рассматривается авторами как свидетельство некорректности расчета с данным методом.

В работе [115] также найдено хорошее соответствие между толщинами адсорбционных слоев КМЦ на частицах меламинформальдегида, определенными по скорости седиментации и объему осадков.

Сравнительно новым методом определения толщины адсорбционного слоя КМЦ и характера распределения элементарных звеньев в их пределах является метод, основанный на измерении сил стерического отталкивания адсорбированных макромолекул в функции расстояния от поверхности. Как будет показано в главе 4, эффективная толщина адсорбционного слоя соответствует расстоянию, на котором обнаруживается начало роста сил стерического отталкивания по мере сближения взаимодействующих поверхностей.

#### 1.4. Теоретические модели адсорбционных полимерных слоев

##### 1.4.1. Неионные полимеры

В литературе описаны различные теоретические представления, рассматривающие адсорбцию неионных полимеров из растворов. Одним

из основных проблем теории адсорбции полимеров является вопрос о конформации адсорбированных цепей, в частности определение характера распределения средней плотности сегментов вблизи раздела фаз в зависимости от основных параметров полимерной цепи с учетом взаимодействий: полимер – поверхность, полимер – полимер и полимер – растворитель. Поскольку конформация адсорбированной полимерной цепи непрерывно меняется, она может быть описана лишь в терминах статистических параметров. Как правило, задача определения структуры адсорбционного слоя и вывод изотерм адсорбции основываются на нахождении суммы состояний молекул полимера в адсорбированном состоянии и в растворе методами статистической термодинамики на основе существующих теорий растворов полимеров. При этом в основу расчета (особенно в более ранних теориях) берутся упрощенные модели, не в полной мере учитывающие реальное поведение макромолекул в растворах.

В большинстве работ были развиты представления, согласно которым адсорбированная макромолекула находится в виде последовательностей сегментов (звеньев), непосредственно контактирующих с поверхностью; в виде петель, т.е. последовательностей звеньев, оба конца которых связаны с поверхностью, и в виде хвостов, когда концы полимерной цепи в растворе с одной стороны фиксированы на поверхности. Если две поверхности находятся на близких расстояниях, то могут возникать "мости", концы которых адсорбированы на различных поверхностях. Свойства полимерсодержащей дисперсной системы в сильной степени зависят от длины последовательностей сегментов на поверхности, в петлях, хвостах и мостах, а также распределения в них полимера.

Большинство ранних теорий адсорбции полимеров (теории Фриша – Симпхи-Эриха [117, 118], Силберберга [60, 119–122], Димарцио [123, 124], Рубин [125], Роу [126–128], Мотомура и Матуура [129] и др.) трактовали адсорбцию с точки зрения представлений об изолированной цепи на поверхности. Это рассмотрение применимо лишь для хороших растворителей и очень разбавленных растворов полимеров, трудно реализуемых на опыте. Указанные теории пренебрегают взаимодействием сегментов, поэтому они малоприменимы к реальным системам, так как даже в разбавленных растворах концентрация сегментов вблизи поверхности может быть очень высокой.

Все теории "изолированной цепи" предсказывают, что при некоторой, "критической" величине энергии адсорбции сегмента (звена) полимеры адсорбируются в виде тонкого плоского слоя; при этом доля непосредственно связанных с поверхностью сегментов близка к единице. Между тем, как указывалось, даже при очень малой объемной доле ВМС в растворе концентрация адсорбата вблизи поверхности раздела фаз может быть высокой, что требует учета взаимодействия полимер – полимер и

полимер — растворитель. Первая попытка учета этих взаимодействий предпринята Силбербергом [66] и Хуве [130-133]. Хотя Хуве принимает довольно грубые приближения (см. ниже), его предсказания зависимостей доли связанных с поверхностью сегментов и длины выходящих в жидкую фазу петель от основных параметров полимерной цепи правдоподобны. Одним из существенных недостатков его рассмотрения является игнорирование хвостов, которые для высокополимеров играют весьма важную роль. Силберберг [66] исходит из предположения об "адсорбированной фазе", в которой присутствуют только сегменты адсорбированной цепи и концентрационный профиль сегментов рассматривается как степенная функция. Этим путем невозможно различать петли и хвосты. Ранние теории адсорбции полимеров детально рассмотрены в монографии [17].

Теория адсорбции ИМС, развитая в основном Роу [134, 135], расширяет представления Эверетта и сотрудников [136, 137] об адсорбции мономеров и олигомеров и исходит из рассмотрения жидкой смеси, состоящей из молекул мономера (растворителя) и полимера, которые распределены в полислоистой решетке. При этом учитывается взаимодействие с поверхностью и с ближайшими соседями. Величина адсорбции и равновесное распределение плотности сегментов в слое находятся из усредненных объемных долей полимера в каждом слое решетки. Этот подход может быть использован для широкой области концентраций полимера, но он опять-таки не делает различий между петлями и хвостами.

Улучшением модели адсорбированных последовательностей сегментов и петель являются также работы Лала и Степто [138, 139]. В отличие от более ранних работ эти авторы учитывали исключенный объем для цепи (уменьшающий число возможных конформаций цепей в граничном слое), взаимодействующей с поверхностью, а также влияние природы растворителя, проявляющееся в его взаимодействии с сегментами полимерной цепи и с местами на поверхности адсорбента. Теория Лала — Степто детально проанализирована в работе Ю.С. Липатова [2].

Здесь более подробно рассмотрим теорию адсорбции полимеров Хуве — Хессалинка, на основе которой были определены параметры адсорбционного слоя ряда неконных полимеров на поверхности реальных коллоидных частиц, необходимые для теоретических расчетов устойчивости полимерсодержащих дисперсных систем. При этом будем следовать в основном изложению по [140].

Хуве [130-133] рассматривает случай адсорбции полимерной цепи на гомогенной твердой поверхности, находящейся в равновесии с разбавленным раствором полимера. Адсорбированное вещество локализуется в виде простирающихся в раствор петель и последовательностей сегментов, связанных непосредственно с поверхностью. Эффект исключенного объема

не учитывается. В общем случае допускается различное распределение по размерам петель и связанных с поверхностью сегментов. Вначале рассматривается адсорбция единичной макромолекулы и для нее выводится функция распределения между длинами петель и последовательностей на поверхности в зависимости от основных параметров полимерной цепи.

Число сегментов на расстоянии от поверхности в интервале  $x$  и  $x + dx$  определяется как  $\rho(x)dx$ , где  $\rho(x)dx$  — нормализованная функция распределения плотности сегментов, экспоненциально зависящего для одномерной решеточной модели от размера петель  $l$ , расстояния от поверхности  $x$  и множителя Лагранжа  $\lambda$ . Функция распределения  $\rho(x)$  изменяется линейно со среднеквадратичным расстоянием между концами свободной цепи в отсутствие объемных эффектов  $\langle r^2 \rangle$  и константы  $C_H$ , характеризующей жесткости цепи. Для не-взаимодействующих друг с другом цепей количество адсорбированного вещества пропорционально объемной концентрации адсорбата.

При относительно больших величинах адсорбции адсорбированные цепи начинают взаимодействовать как энергетически, так и энтропийно и выведенное для изолированной цепи распределение видоизменяется. Жидкая фаза вблизи поверхности делится на две области: первый слой толщины  $\delta$ , соответствующей эффективной толщине сегмента, и область за пределами этого слоя. В первом слое сегменты непосредственно контактируют с поверхностью, что приводит к высокой плотности сегментов (звеньев). Во втором слое притяжение к поверхности пренебрежимо мало. В обеих областях межсегментальное взаимодействие вычисляется на основе теории Флори — Хаггинса.

Взаимодействие с поверхностью выражается через сложный параметр  $G_H$ , который определяется не только энергией адсорбции сегмента, но и конформационными изменениями, происходящими в результате адсорбции. Он представляет собой отношение доли адсорбированных сегментов к доле сегментов, локализованных в простирающихся в раствор петлях. Свободная энергия адсорбции сегмента равна  $-kT \ln G_H$ . Для не-взаимодействующих цепей положительное значение  $-\ln G_H$  соответствует десорбции сегментов для случая, когда все они локализованы в первом, ближайшем к поверхности слое. Однако если часть сегментов находится в петлях, то свободная энергия адсорбции в расчете на молекулу будет уменьшаться благодаря проявлению энтропийной составляющей взаимодействия, которая не учтена в  $\ln G_H$ . Этот вклад во взаимодействие зависит от гибкости полимерной цепи, которая учитывается посредством второго параметра  $C_H$ , выражающего отклонение поведения полимерной цепи от такового, предсказанного статистической теорией случайных (произвольных) состояний. Для очень жестких цепей  $C_H$  равен нулю, для весьма гибких приближается к единице. Благодаря различным

приближения модель приводит к разумным результатам лишь для длинных цепей и соответственно длинных петель.

В качестве конечного результата модель Хуве дает следующие два основных уравнения адсорбции нежонных полимеров:

$$\lambda_H + \ln G_H + \ln(1 + 2,6c_H) + \ln(1 - \theta) + 2\chi\theta - 0,5\rho^{-1}(0,5 - \chi)K_H\theta \quad (1.14)$$

и

$$\ln \frac{N_p V}{A \delta N_s} = -m \left\{ (\lambda_H + 0,5(0,5 - \chi)K_H\theta) \right\}, \quad (1.15)$$

где  $\theta$  - доля поверхности, покрытая адсорбатом;  $\chi$  - параметр взаимодействия Флори - Хаттинса;  $\rho$  - доля полимерных звеньев, адсорбированных в первом слое;  $m$  - число звеньев (сегментов) полимерной цепи;  $N_p/A$  - число адсорбированных молекул на единице поверхности;  $N_s/V$  - концентрация макромолекул в единице объема.

При постоянной температуре для данной системы адсорбент - полимер - растворитель  $c_H$  и  $G_H$  должны быть постоянными. Для невзаимодействующих цепей ( $\theta \rightarrow 0$ ,  $\chi = 0,5$ ) условие самопроизвольной адсорбции соответствует  $\ln\{G_H(1 + 2,6c_H)\} > 0$ . В приведенных уравнениях

$\lambda_H$  - множитель Лагранжа, определяемый  $\rho$  и  $c_H$ :

$$(1 - \lambda_H)^{1/2} = \left[ \frac{\rho}{1 - \rho} \right] \left[ \frac{x^{1/2} c_H}{1 + 2,6c_H} \right]. \quad (1.16)$$

Физически  $\lambda_H kT$  можно рассматривать как среднюю энергию адсорбции в расчете на адсорбированный сегмент. В противоположность  $G_H$  значение  $\lambda_H$  является усредненным по всем сегментам полимерной цепи, т.е. включая и те, которые локализованы в петлях. Процессу адсорбции соответствует отрицательное значение  $\lambda_H$ . Согласно Хуве [130], средняя плотность сегментов (звеньев) в функции расстояния от поверхности при  $\chi = 0$  изменяется скачкообразно. Этот скачок плотности дается как  $1 - K_H$ , где  $K_H$  означает отношение плотности звеньев во втором слое к таковой в первом. Чем жестче цепь, тем меньше значение  $K_H$ . Этот параметр может быть выражен через функции  $c_H$  и эффективной длины сегмента  $(\pi c l^2 / m)^{1/2}$  ( $n$  - число атомов углерода в главной цепи;  $m$  - число сегментов;  $l$  - длина связи C-C);

$$K_H = (24\pi)^{1/2} c_H \theta / (1 + 2,6c_H) (\pi c l^2 / m)^{1/2}. \quad (1.17)$$

Приведенные уравнения (1.14) - (1.17) содержат четыре параметра.



$C_N$ ,  $G_N$ ,  $A_N$  и  $K_N$ , которые могут быть найдены при условии знания величины параметров  $m$ ,  $\chi$ ,  $(\pi Cl^2/m)^{1/2}$ ,  $N_s/V$ ,  $N_p/A$ ,  $\theta$  и  $\rho$ .

Купал Л. [140] сопоставил изотермы адсорбции поливинилового спирта различных молекулярных масс на поверхности дисперсного осадка йодида серебра с теоретически вычисленными изотермами по Хуве. Использовались образцы ПВС с молекулярной массой звена 44,9 и со значениями  $(2Cl^2)^{1/2} = 0,58$  нм;  $\chi = 0,487$ ;  $d = 0,4$  нм; удельный объем  $V = 0,77$  см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>. Подстановкой различных сочетаний  $C_p$ ,  $C_p$ ,  $\theta$  и  $\rho$ , соответствующих области плато экспериментально найденных изотерм адсорбции (эта область выбрана потому, что здесь присутствуют длинные петли, для которых более применима модель адсорбции Хуве),

Т а б л и ц а 1.3. Параметры адсорбционного слоя ПВС на частицах йодида серебра, вычисленные для модели адсорбции по Хуве

$M \cdot 10^{-4}$	$m$	$K_N$	$C_N$	$\rho \theta C_N$	$A_N$
2,7	700	1,3679	0,5562	0,1668	-0,0219
10,1	2700	1,0352	0,3110	0,5075	-0,0095
16,0	4850	1,0887	0,3414	0,4670	-0,0081

решением уравнений (1.14) – (1.17) были найдены значения параметров  $G_N$  и  $C_N$ , которые затем были использованы для построения теоретических изотерм адсорбции. Вычисленные таким путем средние значения  $K_N$ ,  $C_N$ ,  $A_N$  и  $\rho \theta C_N$  представлены в табл. 1.3. Величина  $A_N$ , зависящая от количества адсорбированного вещества, приведена для  $C_p = 150$  мг·дм<sup>-3</sup>. На рис. 1.17 сопоставлены рассчитанные и экспериментально найденные изотермы адсорбции. Как

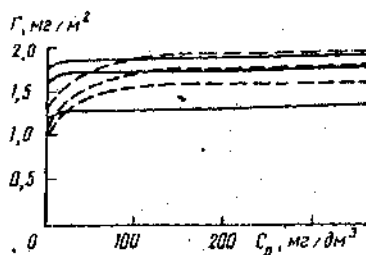


Рис. 1.17. Изотермы адсорбции поливинилового спирта (2% ацетатных групп) частицами йодида серебра, предсказанные теорией Хуве (сплошные линии) и найденные Л. Купал (штриховые линии) при степени полимеризации ПВС-300 (образец 3-98 (1), 1000 (13-98) (2) и 2000 (48-98) (3))

видно, между ними наблюдается хорошее соответствие для области плато, т.е. где и следует его ожидать из-за наличия на поверхности длинных петель. Различия между ходом изотерм при низких  $C_p$  объясняются тем, что уравнения (1.14) и (1.15) приложимы лишь для длинных петель и низких плотностей локализованных в них сегментов. По энтропийным соображениям коротким петлям менее выгодно адсорбироваться; это и приводит к менее крутому приближению теоретически вычисленных изотерм к насыщению.

Расчеты Купал Л. [140] показали,

что доля сегментов, непосредственно контактирующих с поверхностью, а также степень заполнения первого слоя зависят от количества адсорбированного полимера, но не зависят от молекулярной массы образца. Это объясняется допущением постоянства параметров  $C_H$  и  $G_H$  (их независимостью от молекулярной массы), а также пренебрежением в модели Хуве вкладом хвостов. Тем не менее, как видно, опытные данные по адсорбции ПБС на йодиде серебра хорошо согласуются с выводами данной теории.

Предполагая экспоненциальное распределение плотности сегментов в петлях, возможно рассчитать среднеквадратичное расстояние между поверхностью и сегментами, локализованными в петлях. Согласно Хуве [131]:

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = 2^{-1} 3^{-1/2} (\pi C L^2 / m)^{1/2} (-\lambda)^{-1/2} \quad (1.18)$$

Для ПБС с 2 % остаточных ацетатных групп это соотношение принимает вид [140]:

$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = 0,1662 (-\lambda)^{-1/2} \quad (1.19)$$

В противоположность изменениям  $\rho$  и  $\theta$  теории Хуве предсказывает изменение толщины слоя (длины петель) от удельной адсорбции поливинилового спирта на йодиде серебра. Теоретическая кривая  $\langle x \rangle^{1/2}(\Gamma)$  поднимается много медленнее экспериментальной. В работе [140] проанализированы причины этих расхождений. Они обусловлены, в частности, трудностями определения истинных значений длин сегментов и параметра Флори - Хаггинса в данном растворителе, зависимостью параметров  $C_H$ ,  $K_H$  и  $G_H$  от молекулярной массы полимера, которая в первом приближении не была принята во внимание, и т.п.

Модель структуры адсорбционного слоя Хесселинка [141, 142] сходна с моделью Хуве; здесь также предполагается наличие более плотного первого слоя, на границе которого происходит скачкообразное изменение плотности сегментов, а также рыхлого слоя обращенных в раствор хвостов и петель. Методом, близким к развитому Хуве, этот автор определил для кубической решетки распределение звеньев в макромолекуле, закрепленной на поверхности в виде петель и хвостов. Функции распределения имеют соответственно такой вид [142]:

$$\rho_i(x) = 12(i^2)^{-1} \exp \{-6x^2/i^2\} \quad (1.20)$$

$$\rho_2(x) = 6(i\ell^2)^{-1} \int_x^{2x} \exp \left\{ -3t^2/2i\ell^2 \right\} dt, \quad (1,21)$$

где  $x$  — расстояние от поверхности;  $i$  — число сегментов в петле или хвосте;  $\ell$  — длина сегмента (статистического элемента цепи).

Из приведенных уравнений может быть найдено среднеквадратичное расстояние сегментов от поверхности, которое для петли составляет  $\langle x^2 \rangle = 1/6 i \ell^2$ , а для хвоста  $\langle x^2 \rangle = 7/18 i \ell^2$ . Этот расчет показывает, что петля только в  $(7/3)^{1/2}$  раза более плотно сжата на поверхности, чем хвост из того же числа сегментов. Это распределение применимо и для цепи, адсорбированной несколькими петлями, если число сегментов в каждой петле одинаково.

Дальнейшее развитие теории адсорбции полимеров Димарцио, Рубина, Хуве, Хесселинка и Роу получило в работах Скейтенса и Флира [143, 144], учитывающих вклад в адсорбцию соревнования между взаимодействиями сегмент — сегмент, сегмент — растворитель. Авторы показали, что для учета этого соревнования можно воспользоваться известным матричным формализмом [145] для описания произвольного распределения макроцепи вблизи поверхности. При этом каждому сегменту приписывается некоторый весовой фактор или так называемая вероятность свободного сегмента, которая должна быть введена в матрицу. Этот весовой фактор зависит от локальной концентрации, градиента концентрации сегментов и энергетических параметров  $\chi_s$  и  $\chi$ , описывающих соответственно взаимодействие сегмента с поверхностью и с растворителем. Иначе говоря, дается метод расчета вероятности конформации любой цепи в решетке, связанной с одной или двумя поверхностями, для смесей полимерной цепи и молекул растворителя исходя из функции распределения на решетке. Существенное отличие данного подхода от более ранних теорий состоит в том, что функция распределения записывается не в терминах концентраций индивидуальных сегментов, а в терминах концентраций конформаций цепи. Взаимодействие сегментов и молекул растворителя учитывается в рамках приближения Брэгга — Вильямса, т.е. произвольного смещения в пределах каждого слоя, параллельного поверхности, способом, аналогичным известной теории Флори — Хатгинса для умеренно концентрированных растворов полимеров. Плотность сегментов вблизи поверхности найдена по модифицированному формализму Димарцио и Рубина [145]. Так как таким образом может быть вычислена вероятность каждой конформации, то может быть найдено и распределение сегментов в петлях, хвостах и непосредственно связанных с поверхностью последовательностях.

Развитий Схейтенсом и Флир метод позволяет избежать обычного приближения, согласно которому любой сегмент цепи независимо от того находится ли он в середине цепи или вблизи ее конца, дает одинаковый вклад в плотность сегментов на любом расстоянии от поверхности. В работе [143] показано, что это приближение, равнозначное игнорированию концевых эффектов (хвостов), в практических системах не оправдывается. Наоборот, хвосты играют существенную роль даже в разбавленных растворах и большей частью определяют распределение сегментов во внешних областях адсорбционных слоев. В этом отношении имеется значительное различие в поведении изолированной макромолекулы на поверхности, рассмотренном более ранними теориями, в которых концевые эффекты могли быть без ущерба игнорированы. Основные выводы развитой авторами [142, 143] теории адсорбции взаимодействующих цепных молекул сводятся к следующему.

Плотность сегментов постепенно уменьшается по мере удаления от поверхности; в согласии с выводами теорий Хуве и Хесселзинка плотность сегментов в прилегающих к поверхности слоях уменьшается экспоненциально с расстоянием, но это не так для больших расстояний, где важное значение приобретают хвосты. Изотермы адсорбции для низкомолекулярных образцов имеют вид изотерм Лэнгмюра, тогда как для длинных цепей более характерен вид изотерм "высокого сродства", часто наблюдаемых на опыте. Развитая теория предсказывает аналогичный характер влияния молекулярной массы на  $\Gamma$ , как и теория Силберберга и Хуве: адсорбция полимера растет с увеличением длины цепи и по мере ухудшения качества растворителя.

Доля поверхности, покрытая полимером  $\theta$ , увеличивается по мере роста объемной доли адсорбата в растворе  $\varphi$  для коротких цепей, но слабо зависит от  $\varphi$  для высокомолекулярных образцов. С повышением молекулярной массы при постоянном значении  $\varphi$  покрытие поверхности полимером растет до достижения предельного значения  $\theta$ , которое не зависит от длины цепи и концентрации ВМС в растворе (рис. I.18). Как и следовало ожидать,  $\theta$  выше в плохих растворителях, так как в этих условиях сегменты предпочитают соседство с сегментами по сравнению с соседством растворителя. Доля макромолекулы, связанная с поверхностью  $\rho$ , незначительно уменьшается с ростом  $\varphi$  и существенно снижается по мере увеличения молекулярной массы. Обе эти тенденции обнаружены экспериментально [36, 140, 146, 147].

Зависимости  $\theta(\Gamma)$  (рис. I.19) показывают, что при низких  $\Gamma$  кривые для образцов с различной молекулярной массой почти совпадают, тогда как при высоких значениях удельной адсорбции соответствующие кривые сильно отличаются и достигают при  $\varphi = 1$  величины  $\theta = 1$ .

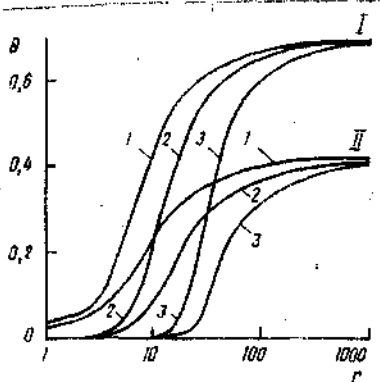


Рис. 1.18. Зависимость степени покрытия поверхности полимером  $\theta$  от длины макромолекулы  $n$  (характеризуемой числом звеньев в молекуле) для трех объемных долей  $\varphi^*$  и для  $\theta$ -условий ( $\chi = 0,5$ ) (I) и атермического растворителя ( $\chi = 0$ );  $\chi_s = 1$  (II); 1 -  $\varphi^* = 10^{-2}$ ; 2 -  $\varphi^* = 10^{-3}$ ; 3 -  $\varphi^* = 10^{-4}$ . Зависимости вычислены по теории Схейтенса - Флор для гексагональной решетки

В этой точке адсорбированное количество достигает своего максимального значения  $\Gamma_{\infty}$ , которое зависит от молекулярной массы, но не зависит от  $\chi_s$  или  $\chi$ . Послед-

нее связано с тем, что в объеме раствора конфигурация цепей определяется только энтропийными факторами, а энергия адсорбции всех сегментов на поверхности одинакова; остальные сегменты в других слоях имеют идентичное окружение. При промежуточных значениях  $\Gamma$  степень заплот-

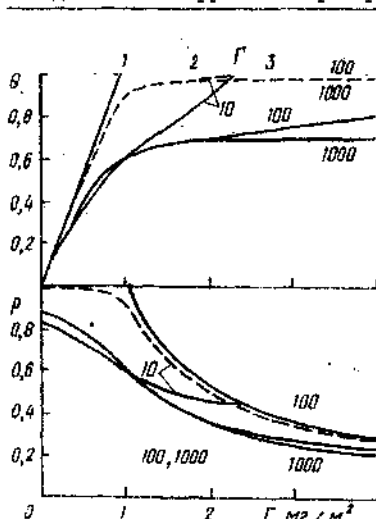


Рис. 1.19. Теоретические зависимости степени покрытия поверхности  $\theta$  и доли связанных с ней сегментов  $\rho$  от величины энергии удельной адсорбции полимера для  $\theta$ -растворителя и значений  $\chi_s = 1$  (сплошные линии) и  $\chi_s = 3$  (штриховые линии) степени полимеризации

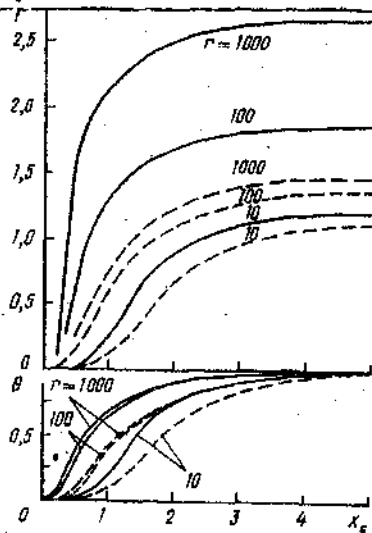


Рис. 1.20. Зависимость количества адсорбированного полимера  $\Gamma$  и степени покрытия поверхности  $\theta$  от величины энергии адсорбции сегмента  $\chi_s$  для  $\chi = 0,5$  (сплошные линии) и  $\chi = 0$  (штриховые линии). Гексагональная решетка:  $\varphi^* = 0,001$ , указаны степени полимеризации образцов, зависимости вычислены по теории Схейтенса - Флор

нения поверхности почти не зависит от  $\Gamma$  и молекулярной массы. Для полимеров с невысокой энергией адсорбции это справедливо только для длинных цепей, но для БМС с высокой энергией адсорбции подобная зависимость наблюдается и для коротких цепей. В данной области  $\epsilon$  значение  $\rho$  постепенно уменьшается с ростом  $\Gamma$  (рис. I.19). Эти эффекты объясняются накоплением сегментов во внешних слоях адсорбционного слоя без изменения концентрации сегментов на поверхности.

Приведенные в работе [143] расчеты свидетельствуют о том, что значения  $\theta$  и  $\rho$  увеличиваются с ростом как  $\chi$ , так и  $\chi_s$ , причем влияние энергии адсорбции сегмента выражено сильнее для низких  $\chi_s$  и для высокомолекулярных образцов (рис. I.20). Как и следовало ожидать, влияние параметров  $\chi$  и  $\chi_s$  больше всего проявляется в промежуточных областях  $\Gamma$ . Купал и Ликлема [36] получили экспериментальные зависимости  $\theta(\Gamma)$  и  $\rho(\Gamma)$ , аналогичные теоретически предсказанным. Они нашли, что покрытие поверхности частиц йодида серебра растет по мере увеличения адсорбции поливинилового спирта, а затем достигает своего предельного значения и не зависит от молекулярной массы.

Теория Схейтенса и Флир предсказывает также, что полимеры адсорбируются лишь тогда, когда значение  $\chi_s$  превышает "критическую энергию адсорбции", причем с повышением  $\chi_s$  величина адсорбции и степень покрытия поверхности возрастают (рис. I.20). Общий вид кривых  $\chi_s(\Gamma)$  напоминает таковой по Роу [134], хотя наблюдается и отличие: для длинных цепей  $\Gamma$  существенно выше и зависимость  $\Gamma$  от молекулярной массы сильнее, чем по расчетам Роу. Это объясняется тем, что теория последнего игнорирует вклад хвостов.

На основе развитой модели авторы [144] рассмотрели также структурные аспекты адсорбционного слоя взаимодействующих полимеров и вывели зависимости распределения по размерам связанных с поверхностью последовательностей сегментов, петель и хвостов.

В предельном случае сильно разбавленных растворов полимеров данная теория сводится к ранним теориям "изолированной цепи" и предсказывает плоскую конформацию адсорбированных макромолекул вблизи поверхности: большинство сегментов непосредственно контактирует с поверхностью, петли коротки и хвостами можно пренебречь. Для не очень короткой (с числом сегментов в макромолекуле выше 50) изолированной цепи более 85 % сегментов находится на поверхности, 15% - в виде петель и пренебрежимо малое число - в виде хвостов. Увеличение длины цепи приводит к росту числа связанных с поверхностью сегментов и петель постоянного размера.

Описанная выше ситуация резко изменяется при появлении в раст-

воре даже весьма малой равновесной концентрации адсорбата. В этом случае конкуренция между адсорбированными макромолекулами становится настолько сильной, что лишь малая часть сегментов может найти место на поверхности и существенная их доля аккумулируется в петлях и хвостах. Как следствие, размеры связанных с поверхностью последовательностей уменьшаются, петли становятся длиннее, длина хвоста значительнее. Например, для  $\theta$ -растворителя при  $\varphi_p = 10^{-6}$  с числом сегментов в цепи  $\nu = 1000$  доля контактирующих с поверхностью сегментов составляет только 0,38, доля сегментов в петлях возрастает до 0,55, а доля хвостов равна 0,07. Для больших объемных долей адсорбата эти тенденции выражены еще в большей степени: число сегментов, контактирующих с поверхностью, уменьшается, петли становятся длиннее и появляются больше хвостов значительно большей длины.

Для цепи с  $\nu = 1000$  и при  $\varphi_p = 10^{-2}$  и  $\chi = 0,5$  средняя длина хвоста равна 131 (т.е. он содержит такое число сегментов) и 21 % адсорбированного полимера концентрируется в хвостах. В этой области длины связанных с поверхностью последовательностей не зависят от молекулярной массы, а длины хвостов пропорциональны  $\nu$ . Таким образом, даже в разбавленных растворах полимеров около 20 % сегментов находится в одном или двух длинных болтающихся хвостах, в значительной мере определяющих эффективную толщину адсорбционного слоя и условия взаимодействия полимерсодержащих коллоидных частиц. Показано, что среднеквадратичная толщина слоя пропорциональна корню квадратному из длины цепи также при наличии хвостов.

В чистом полимере ( $\varphi_p \rightarrow 1$ ) хвосты вблизи поверхности становятся более длинными и содержат около 2/3 сегментов адсорбированного полимера. Молекулы, находящиеся в контакте с адсорбентом, состоят из трех частей примерно равного размера: двух длинных хвостов и средней части, в которой имеется короткая последовательность, связанная с поверхностью, и более длинные петли. Конформация полимерной цепи в этом случае определяется только энтропийными факторами.

Теория Хуве [131 - 133], Роу [128] и других предсказывает экспоненциальный концентрационный профиль адсорбционного слоя. Анализ, проведенный авторами [144], показывает, что это правильно для распределения плотности сегментов в петлях, но неверно для адсорбционного слоя в целом, так как уже при доле хвостов 6,5 % нельзя пренебрегать их вкладом. Теория Схейтенса - Флира, также как и теория Хуве, предсказывает прямо пропорциональную связь между среднеквадратичной толщиной слоя и корнем квадратным из молекулярной массы полимера (рис. 1.21). Эта зависимость справедлива как для толщины слоя, оформленного только петлями, так и для толщины слоя, состоящего только из хвостов.

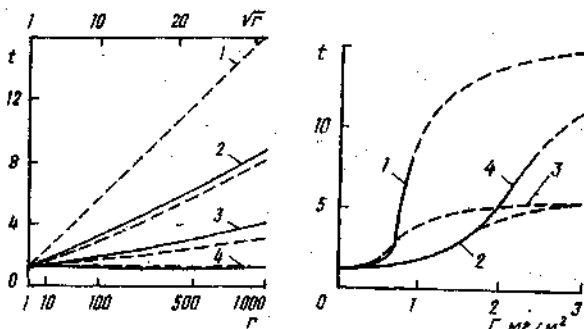


Рис. 1.21. Среднеквадратичная толщина адсорбционного слоя  $t$  как функция степени полимеризации  $r$  или  $\sqrt{r}$  для различных объемных долей полимера в растворе  $\varphi_*$ : 1 -  $\varphi_* = 1$ ; 2 -  $10^{-2}$ ; 3 -  $10^{-3}$ ; 4 -  $\varphi_* = 0$ ; сплошные линии -  $\chi = 0,5$ , штриховые линии -  $\chi = 0$ , точечная линия - чистый полимер (вычислено по теории Схейтенса-Флира).

Рис. 1.22. Зависимость среднеквадратичной толщины слоя  $t$  от величины удельной адсорбции полимера для  $\chi = 0$  (1) и  $\chi = 0,5$  (2) и  $r = 100$  (3) и  $r = 1000$  (4);  $\chi_s = 1$  (переход сплошной линии в штриховую соответствует  $\varphi_p > 0,01$ )

Теоретическая зависимость  $h(r)$ , вычисленная авторами [1447], показана на рис. 1.22. На каждой кривой можно различить три области: при низких  $\Gamma$  толщина слоя невелика и приблизительно постоянна (плюс-конформация адсорбированного полимера); при промежуточных значениях удельной адсорбции толщина слоя возрастает с увеличением  $\Gamma$  (формирование длинных петель и хвостов), тогда как при высоких  $\Gamma$  толщина слоя несущественно меняется и приближается к таковой, соответствующей размерам полимерного клубка в объеме раствора. В данной области адсорбированные макромолекулы проникают друг в друга без существенного изменения их конформации. Интересной областью рис. 1.22 является область ниже  $\varphi_p = 10^{-2}$ , где толщина слоя служит только функцией  $\Gamma$  и не зависит от длины полимерной цепи. Отсюда можно заключить, что при данных  $\chi$  и  $\chi_s$  конформация адсорбированных макромолекул определяется только величиной адсорбции и не зависит от значений  $\varphi_p$  и  $r$ . Подобные зависимости встречаются на опыте, например, в случае адсорбции поливинилового спирта на коллоидном осадке сульфида сурьмы [13, 23].

Недавно предпринята попытка экспериментальной проверки теории Схейтенса - Флира на примере адсорбции поливинилпирролидона на поверхности дигидрогенного кремнезема из водных и диоксановых растворов



[148, 149]. Показано [148], что адсорбция расфракционированных образцов этого полимера может быть количественно описана данной теорией. Она хорошо объясняет опытные зависимости доли связанных с поверхностью сегментов макромолекулы от величины удельной адсорбции полимера, молекулярной массы образца, качества растворителя и других факторов [149].

#### 1.4.2. Полиэлектродиты

Адсорбция полиэлектролитов - явление более сложное, чем адсорбция незаряженных полимеров вследствие появления дополнительных (электрических) взаимодействий адсорбента и адсорбата. Величина адсорбции ПЭ на заряженной поверхности зависит не только от энергии адсорбции элементарного звена (сегмента), концентрации адсорбата, молекулярной массы образца, термодинамического качества растворителя и т.п. (как в случае нейонных полимеров), но и плотности зарядов поверхности и макроиона, степени экранирования заряда полиэлектролита (ионной силой раствора). Задача теории адсорбции полиэлектролитов - связать эти факторы с параметрами адсорбционного полимерного слоя.

Теория адсорбции полиэлектролитов из водных растворов солей на заряженных поверхностях развита Хесселингом [150, 151]. Теория построена в линейном приближении Дебая - Хюккеля и основана на предположении о возможности разделения электрических и неэлектрических вкладов в свободную энергию адсорбции. Кроме того, предполагается, что концентрация полимера мала (отсутствует взаимодействие между макроионами в растворе), а ионная сила раствора настолько велика, что дебаевский радиус экранирования значительно меньше толщины полимерного слоя на поверхности. По существу, теория Хесселинга - это развитие теории адсорбции нейонных высокополимеров Хуве [132, 133]. Здесь, как и в теории Хуве, рассматривается адсорбция полимера в виде последовательностей связанных с поверхностью сегментов и в виде выходящих в раствор петель; вклад концевых эффектов (хвостов) не учитывается.

Автор [150, 151] на основе существующих теорий двойного электрического слоя и теории адсорбции нейонных полимеров Хуве предлагает метод вычисления следующих составляющих суммарной энергии адсорбции заряженной макромолекулы на заряженной поверхности: свободной энергии конфигурационных изменений макроцепи в результате адсорбции статистического клубка в виде последовательностей сегментов на поверхности и в виде петель (в этот член входит также энергия взаимодействия последовательностей сегментов с поверхностью) -  $\Delta F_1$ ; энергии взаимодействия связанных с поверхностью последовательностей сегментов между собой и с растворителем в ближайшем к поверхности (пер-

вом) слое толщины  $(\delta) - \delta F_2$ ; энергии взаимодействия между сегментами, входящими в состав петель, и молекулами растворителя  $-\delta F_3$  (эти компоненты энергии входят также в теории адсорбции неионных полимеров Силберберга и Хуве); изменение свободной энергии двойного электрического слоя, обусловленное адсорбцией заряженных сегментов на заряженной поверхности и появлением заряженных петель в диффузной части  $\Delta\phi, -\delta F_4$ ; энергии адсорбции незаряженных сегментов на заряженной поверхности, обусловленной дипольными и поляризационными эффектами,  $-\delta F_5$ .

Теория Хесселинка устанавливает зависимость параметров адсорбционного слоя ПЭ (величины удельной адсорбции, степени покрытия поверхности адсорбатом, толщины слоя, плотности зарядов на поверхности с адсорбированным полиэлектролитом и доли непосредственно контактирующих с поверхностью сегментов) от таких характеристик раствора полиэлектролита и поверхности, как неионная составляющая энергии адсорбции сегмента  $\epsilon$ , степень диссоциации полиэлектролита  $\alpha$ , ионная сила раствора, содержание в системе адсорбата, молекулярная масса образца (степень полимеризации  $\nu$ ), плотность заряда поверхности до адсорбции  $\sigma_0$  и после адсорбции на ней ПЭ  $\sigma$  и др.

Изотерма адсорбции полиэлектролита на заряженной поверхности, по Хесселинку, описывается уравнением [151]:

$$\frac{N_a}{\delta} = N_f \exp \left\{ \nu \left[ \epsilon + \ln(1 - \gamma_0) + 2\alpha \gamma_0 - \frac{\tau \alpha \sigma}{2ne} - b\beta(\beta\sigma - 2\sigma_0) \right] \right\}, \quad (1.22)$$

где  $N_a$  — количество молекул полиэлектролита, адсорбированное единицей поверхности;  $N_f$  — количество молекул ПЭ в единице объема после адсорбции (равновесная концентрация);  $\delta$  — толщина сегмента;  $\gamma_0$  — потенциал поверхности;  $\chi$  — параметр Флори — Хатгинса;  $\alpha$  — обратный дебаевский радиус;  $\beta$  — константа ( $= 0,04$ );  $\tau$  характеризует знак заряда полиэлектролита; для катионных ПЭ  $\tau = +1$ , для анионных  $\tau = -1$ .

Нетрудно видеть, что для случая адсорбции неионных полимеров на заряженной поверхности последние два члена в экспоненте исчезнут и полученный результат аналогичен уравнению адсорбции неионных полимеров Хуве [132, 133]. При адсорбции отрицательно заряженного ПЭ на отрицательной поверхности ( $\tau, \sigma < 0$ ) адсорбция обусловлена величиной  $\epsilon$ , тогда как остальные составляющие будут уменьшать ее. Анализ приведенного уравнения показывает также, что при очень низких концентрациях ПЭ должно происходить практически полное извлечение адсорбата из раствора, затем кривые изотермы адсорбции становятся полными и выходят на насыщение. Как известно, такие зависимости часто

наблюдаются на опыте. В частности, на основе теории Хесселинка удалось дать удовлетворительное объяснение опытным закономерностям адсорбции солей карбоксиметилцеллюлозы на поверхности моламинформальдегидных частиц из водно-солевых растворов [43] и адсорбции желатин на поверхности частиц полистирола [32].

Согласно Хесселинку, по мере увеличения ионной составляющей энергии адсорбции сегмента — при постоянстве остальных характеристик системы — должно во всех случаях наблюдаться существенное увеличение адсорбции полиэлектролита. В то же время высокий заряд исходной поверхности ( $> 2 \text{ мкКл/см}^2$ ) может служить препятствием для адсорбции одноименно заряженного полиэлектролита с низким значением  $\epsilon$  ( $\leq 0,1 \text{ кТ}$ ), тогда как для полимеров с  $\epsilon \geq 1,0 \text{ кТ}$  изменение  $\sigma_0$  не оказывает влияния на адсорбцию. Теория предсказывает увеличение  $\Gamma$  с ростом концентрации солей в системе в тех случаях, когда электростатические взаимодействия препятствуют адсорбции, как в только что описанном случае адсорбции на заряженной поверхности полиэлектролитов с низким значением  $\epsilon$ . При адсорбции макроионов на противоположно заряженной поверхности, т.е. когда электростатические эффекты стимулируют адсорбцию, количество поглощенного ПЭ с ростом ионной силы раствора уменьшается. При высоких концентрациях соли (обычно более  $0,1 \text{ М}$ ) следует считать также с высаливающим эффектом.

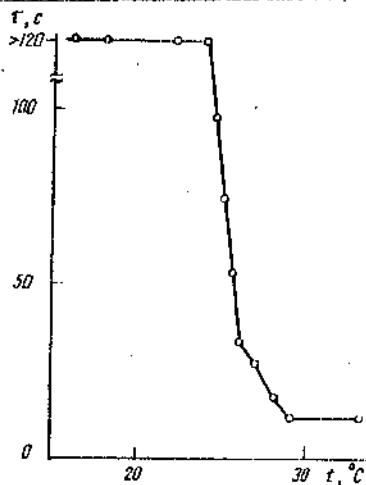
Как правило, количество адсорбированного полиэлектролита с ростом степени диссоциации макроиона уменьшается. Этот часто наблюдаемый на опыте факт [32, 43, 152, 153] экспериментаторы объясняют увеличением гидродинамических размеров полимерного клубка с ростом его заряда. Хесселинк [151] показал, что здесь наряду с отмеченным эффектом важная роль принадлежит также изменению электрических составляющих энергии адсорбции, в том числе возможности связываться заряженными сегментами непосредственно с поверхностью и заполнять ближайший к поверхности (первый) слой.

Хотя теория Хесселинка объясняет многие опытные закономерности адсорбции полиэлектролитов на заряженной поверхности, нужно признать, что имеется недостаточно экспериментальных данных, полученных на хорошо охарактеризованных модельных системах, для которых возможна количественная интерпретация результатов в рамках предложенной автором [150, 151] модели.

## Глава 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Для изучения стабилизирующего или флокулирующего действия высокомолекулярных веществ используют те же методы, которые применяются для исследования устойчивости коллоидных растворов в присутствии электролитов или низкомолекулярных поверхностно-активных веществ. В отечественной литературе отсутствует обзор методов исследования устойчивости дисперсных систем; в связи с этим в данной главе рассмотрены достоинства и недостатки наиболее часто употребляемых для этой цели методов. Эти методы можно разделить на две группы: прямые и косвенные.

Рис. 2.1. Зависимость продолжительности жизни тонкой водной пленки между каплями толуола в растворе оксидирированного додеканола (15 оксидирильных групп в молекуле ПАВ) от температуры [154]



Первая группа методов позволяет изучать непосредственно агрегацию частиц в дисперсиях. К ней относятся светорассеяние, измерения оптической плотности, лазерная доплеровская спектроскопия, потоковая ультрамикроскопия и другие оптические методы. Для исследования устойчивости технических суспензий и эмульсий, концентрированных дисперсий, сточных вод и т.п. обычно применяют косвенные методы — измерения скорости седиментации и фильтрации, объема скоагулированных осадков, реологических параметров и др. По изменению этих характеристик в результате агрегации частиц можно судить о степени коагуляции или флокуляции. Иными словами, здесь изучается не сама агрегация, а ее проявление.

Рассмотрим наиболее часто применяемые методы изучения коагуляции и флокуляции дисперсных систем.

Визуальные наблюдения. С помощью визуальных наблюдений можно судить об изменениях агрегативной устойчивости коллоидных растворов под действием различных факторов либо путем определения времени их жизни, либо измеряя коагулирующие концентрации электролитов. Например, в работах [154, 155] мерой устойчивости симметричных эмульсионных пленок воды между каплями масла принято время их жизни, т.е. время до начала коалесценции капель масла. Как видно из рис.2.1, зависимость продолжительности жизни тонкой пленки воды между каплями толстола, стабилизированной добавкой оксигетилированного додеканала, от температуры претерпевает скачкообразное изменение.

Подобный резкий переход из устойчивого в неустойчивое состояние данных эмульсий наблюдается и при изменении концентрации электролита в системе [154, 155]. В этих же работах мерой устойчивости гетеросистем "капля масла на полимерной подложке в растворе ПАВ" принято время до начала растекания капли (после ее образования) на поверхности подложки.

Как известно [156], порог коагуляции - это минимальная концентрация в золе электролита (или другого реагента), вызывающая переход системы из устойчивого в неустойчивое состояние. Хотя этот переход в принципе является постепенным, он обычно происходит в относительно узкой области изменений концентрации реагента. Классический, наиболее часто употребляемый в старых работах способ определения порога коагуляции зольей состоит в смешивании постоянного объема коллоидного раствора с раствором электролита различной концентрации и нахождении через заданный промежуток времени (2; 4; 24 ч и т.п.) минимальной концентрации электролита, при которой верхний слой жидкости становится полностью или почти прозрачным и бесцветным. Недостатком этого метода является то, что таким путем нельзя определить истинный порог быстрой коагуляции, а находится некий условный порог коагуляции, который может служить, однако, для сравнения коагулирующей способности ионов различного заряда, т.е. для качественной характеристики процесса. Воспроизводимость определения критической концентрации электролита данным способом составляет, примерно 5 %.

Порог коагуляции красного золя золота можно определить и по изменению его цвета на голубой. Этот переход происходит при достижении определенной степени коагуляции (агрегации частиц) в результате добавления электролита [156].

Светорассеяние. Преимущество оптических методов, в том числе и метода светорассеяния, заключается в том, что при их использовании дисперсная система не разрушается. Их недостатком является применимость только к разбавленным системам, в основном с объемной долей

дисперсной фазы от  $10^{-4}$  до 1 % в зависимости от размера частиц [3]. Измерение светопоглощения часто используют и для контроля технологических процессов, например для оценки дисперсного состояния окрашенных частиц пигментов и др.

Для определения степени агрегации частиц и соответственно степени коагуляции часто измеряют изменение мутности (интенсивности рассеянного света) или оптической плотности дисперсии за выбранный промежуток времени после введения реагента с помощью фотоэлектрического колориметра – нефелометра. Здесь могут возникать трудности в интерпретации в связи с тем, что мутность может немонотонно изменяться со степенью агрегации, например из-за частичной седиментации вне светового луча и т.п. Во избежание этого некоторые авторы мутность измеряют после удаления из дисперсии крупных частиц (флокул) центрифугированием [70].

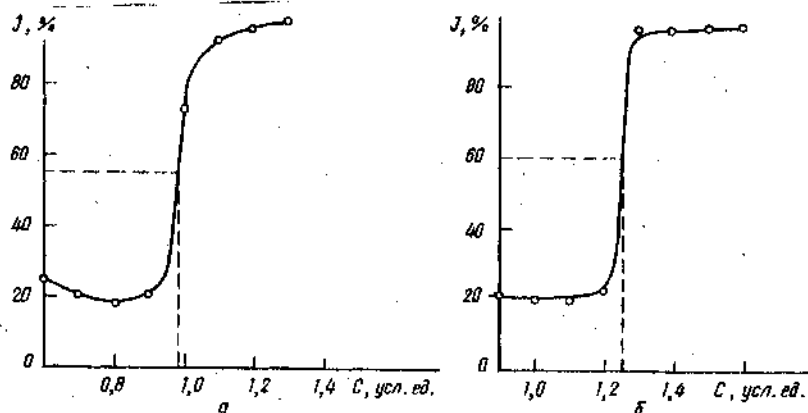


Рис. 2.2. Типичные зависимости изменения коэффициента светопропускания золя йодида серебра от концентрации прибавленных электролитов: а – при наличии в золе легкооседающих частиц; б – без их присутствия

В работах [157 – 159] и других за коагуляцией и флокуляцией гидрофобных зол золота, йодида серебра, сульфидов мышьяка и сурьмы следили по кривым изменения светопропускания системы от концентрации прибавленного электролита, поверхностно-активного вещества или полимера. В качестве порога коагуляции принималась минимальная концентрация реагента  $C$ , которая приводила к резкому росту коэффициента светопропускания  $J$  или при которой достигалось определенное значение  $J$ . Типичные зависимости  $J(C)$  приведены на рис. 2.2; в качестве критической здесь принята концентрация соли, соответствующая  $J = 50$ .

С помощью оптических методов, как и при визуальных наблюдениях, определяется порог коагуляции, который служит условной величиной, характеризующей достижение какого-то определенного состояния (степени помутнения или осветления) за произвольно выбранный промежуток времени после введения в систему реагента. Таким образом, этот порог не является истинным порогом быстрой коагуляции, а служит лишь для сравнительной характеристики коагулирующего или флокулирующего действия исследованных веществ.

Более надежная информация об агрегации частиц может быть получена по данным измерения мутности или углового рассеяния света в начальной стадии коагуляции (флокуляции) при длине волны, когда происходит только рассеяние [3, 70]. Здесь важно соблюдать условие быстрого смешивания дисперсии с раствором реагента; для этой цели разработаны специальные методики [3, 70]. Для данных случаев выведены приближенные уравнения, связывающие мутность системы со временем агрегации и пригодные для анализа кинетики коагуляции. Все они основаны на фундаментальных представлениях Смолуховского о кинетике коагуляции и рассматривают процесс агрегации как реакцию второго порядка, т.е. учитывают скорость исчезновения первичных частиц  $N_i$  [156]:

$$dN_i/dt = -kN_i^2, \quad (2.1)$$

где  $k$  — константа скорости процесса. Подобным образом скорость исчезновения всех частиц  $\sum N_i$  также описывается уравнением второго порядка

$$d\sum N_i/dt = -k'(\sum N_i)^2, \quad (2.2)$$

здесь  $k'$  — константа скорости суммарного процесса, которая может быть найдена из данных измерения светорассеяния. Для ралеевских частиц, т.е. имеющих диаметр  $\lambda/20$  (здесь  $\lambda$  — длина волны использованного светового пучка), Остер [160] вывел следующее выражение, описывающее зависимость мутности  $\tau$  агрегирующей системы от времени  $t$ :

$$\tau = AN_0V_f^2(1 + 2N_0k't), \quad (2.3)$$

где  $N_0$  — исходное число частиц в неагрегированной дисперсии;  $V_f$  — объем первичных частиц;  $A$  — константа рассеяния, определяемая как

$$A = \frac{24\pi^3 n_0^4}{\lambda^4} \left[ \frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right]^2, \quad (2.4)$$

здесь  $n$  и  $n_0$  — коэффициенты преломления частицы и среды при

длине волны  $\lambda$ . На практике прямолинейная зависимость  $\tau(t)$ , предсказанная уравнением (I.1.3), часто не получается, и значения  $k'$  находят по пределу начального участка наклона кривых  $\tau(t)$ . Таким способом были найдены, например, константы скорости флокуляции золей противоположно заряженными полиэлектролитами (см. главу 5). Более общую теорию рассеяния света дисперсными частицами, развитую Ми, см., например, в [156, 161].

Новым перспективным методом изучения агрегации коллоидных частиц является метод измерения интенсивности рассеянного света под малыми (до  $1^\circ$ ) углами [162, 163]. В этой области изменения интенсивности светорассеяния со степенью агрегации независимы от морфологии агрегатов. Метод может быть использован к неомогенным сферам или к частицам, покрытым адсорбционными слоями. Интенсивность рассеянного света под малыми углами растет линейно во времени, что позволяет рассчитывать абсолютные кинетические константы.

Другой современный метод — лазерная доплеровская спектроскопия [3, 164]. Суть данного метода сводится к тому, что если частицы заставить двигаться в приложенном электрическом поле, то это приведет к возникновению спектра рассеянного света, смещенного по частоте по сравнению с частотой лазерного луча из-за эффекта Доплера. Из этого спектра можно определить коэффициент диффузии частиц и их электрофоретическую подвижность. Таким образом, этот метод очень удобен для изучения процессов коагуляции и флокуляции, так как в одном и том же опыте может быть установлена корреляция между степенью агрегации частиц и изменением электрофоретической подвижности. С помощью этого метода была изучена, например, флокуляция латекса полистирола добавками полиэтиленimina [164].

Поточная ультрамикроскопия, развитая Б.В.Дерягиным с сотрудниками [165, 166] на основе классической ультрамикроскопии Лигмонди [161], — наиболее прямой и непосредственный метод изучения агрегации частиц; он позволяет измерять число кинетических единиц в определенном объеме жидкой или газообразной фазы, а в некоторых случаях и их размеры.

По этому методу число частиц определяется по числу вспышек света, рассеянного частицами дисперсной фазы, проходящими под углом  $90^\circ$  в непрерывном потоке газа или жидкости через освещенную зону подсчета в направлении луча микроскопа (рис.2.3). Концентрация частиц в золе рассчитывается по формуле [165]:

$$N = \frac{a\pi}{V}, \quad (2.5)$$

где  $a$  — величина, постоянная для каждого отверстия диафрагмы;  $V$  —



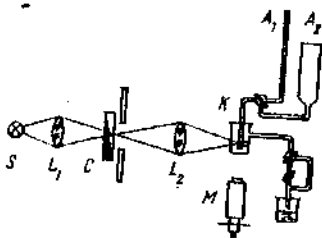


Рис. 2.3. Схема поточного ультрамикроскопа ВДК для лизолой:

$S$  - источник света;  $L_1$  - конденсор;  $C$  - фотометрический клин;  $L_2$  - объектив;  $K$  - измерительная кювета;  $M$  - микроскоп;  $A_1$  - бюретка (резервуар);  $A_2$  - бюретка для измерения объема золя, прошедшего через кювету)

число сосчитанных вспышек света от частиц;  $V$  - объем золя, прошедшего за время счета частиц через кювету. Число частиц в единице объема данным методом определяется с воспроизводимостью до 10 %.

С помощью поточной ультрамикроскопии удается определить пороги быстрой коагуляции коллоидных растворов электролитом, отвечающие исчезновению энергетического (силового) барьера между частицами. С этой целью измеряется зависимость концентрации частиц  $N$  в золе от времени  $t$  при различных содержаниях электролитов в системе. Результаты исследования кинетики коагуляции представляют обычно в виде зависимостей  $1/N$  от  $t$ , как это

показано на рис.2.4. Как видно из приведенных кривых, при низких концентрациях I-I-зарядного электролита в системе процесс коагуляции золя золота вскоре прекращается, что связывается авторами [166] наступлением в этих условиях равновесия агрегация - дезагрегация. Затем с увеличением содержания электролитов наступает область медленной коагуляции, которая характеризуется ярко выраженной зависимостью скорости коагуляции от концентрации прибавленного электролита. Начиная с определенной концентрации соли, дальнейшее ее увеличение не приводит к изменению начального участка кривой зависимости  $1/N(t)$ , что свидетельствует о переходе в область быстрой коагуляции. Эта концентрация электролита и является истинным порогом коагуляции золя. Таким путем были найдены пороги быстрой коагуляции монодисперсных золей золота, йодида серебра, суспензии полистирола различными электролитами [24, 166, 167]. Метод поточной ультрамикроскопии использовался Ю.М.Чернобережским и Е.В.Роликовой для изучения агрегации частиц в золях и суспензиях  $SiO_2$  [168, 169] и процессов гетерокоагуляции [170], а автором данной книги - для исследования кинетики флокуляции золей различными классами незаряженных и заряженных водорастворимых полимеров (см. главу 5).

Недостатком метода можно считать его приложимость лишь к разбавленным золям ( $10^6 - 10^{10}$  частиц/см<sup>3</sup>), большую трудоемкость и сложное аппаратное оформление, достоинством - возможность непосредственно следить за изменением степени агрегации частиц во времени. Раз-

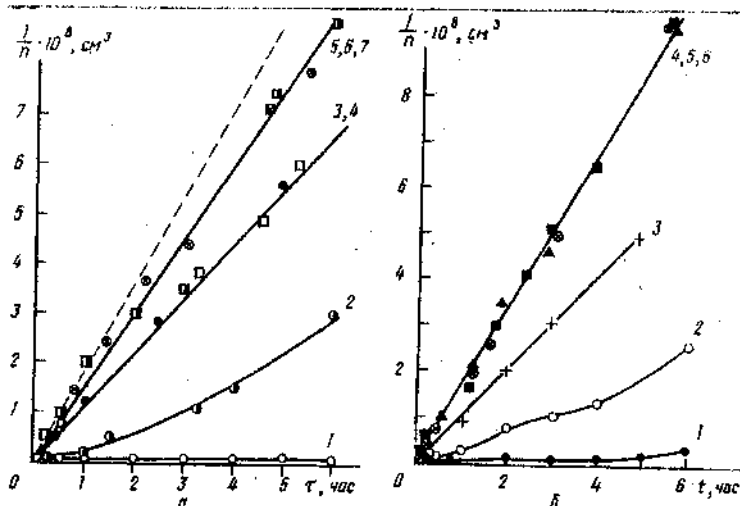


Рис.2.4. Зависимость обратной величины концентрации частиц в золе золота от времени при содержании нитрата рубидия (а) и нитрата кальция (б) в системе:  
а - 1 - 15; 2 - 20; 3 - 30; 4 - 35; 5 - 40; 6 - 45; 7 - 50 ммоль/дм<sup>3</sup>; б - 1 - 0,3; 2 - 0,4; 3 - 0,5; 4 - 0,6; 5 - 0,75; 6 - 1,0 ммоль/дм<sup>3</sup> (штриховая линия - теоретическая кривая, вычисленная по Смолуховскому)

вание метода поточной ультрамикроскопии связано с использованием в качестве источника света лазерного луча и автоматизацией регистрации числа вспышек света с помощью фотоэлектронного умножителя.

В Центральном институте физической химии АН СССР Х.Р.Зоннтагом с сотрудниками [171] создана установка, сочетающая принцип ультрамикроскопии и измерение интенсивности рассеяния лазерного луча под малыми углами (до  $5 \cdot 10^0$ ). Установка дает возможность одновременно измерять число частиц в единице объема и определять их линейные размеры; она позволяет в течение 1 с сосчитать 1600 частиц. Сигнал от каждой частицы попадает в один из 1024 каналов многоканального анализатора импульсов. На этой установке детально изучена кинетика быстрой коагуляции моодисперсного латекса полистирола электролитами.

**Измерение скорости седиментации.** Это один из наиболее распространенных методов, позволяющий оценить эффективность данного вещества как коагулятора или флокулянта суспензий. Скорость седиментации обычно измеряют по скорости перемещения границы раздела суспензия - прозрачный раствор (в случае наличия четкой границы раздела) в градуированных цилиндрах, по привесу осадка седиментирующей суспензии или по изменению оптической плотности (или светорассеяния) суспензии на оп-

ределенной высоте жидкости во времени. Часто мерой коагуляции (флокуляции) служат оптическая плотность или содержание твердой фазы в определенном объеме раствора, отбираемого через выбранный промежуток времени с заданной высоты суспензии после введения в систему реагента. При интерпретации результатов измерений по этому методу трудности возникают из-за неодинаковой скорости седиментации различных фракций полидисперсной суспензии. Это осложнение может быть в какой-то мере обойдено предварительным отстаиванием и кратковременным центрифугированием суспензии с целью удаления из нее быстроседimentирующей крупной фракции.

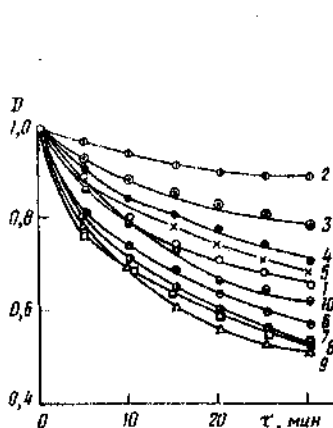


Рис.2.5. Зависимость оптической плотности суспензий манганита в воде от времени без полимера (1) и при содержании полиакриламида в системе  $4 \cdot 10^{-3}$  (2),  $2 \cdot 10^{-3}$  (3),  $1 \cdot 10^{-3}$  (4),  $6 \cdot 10^{-4}$  (5),  $4 \cdot 10^{-4}$  (6),  $2 \cdot 10^{-4}$  (7),  $1 \cdot 10^{-4}$  (8),  $6 \cdot 10^{-5}$  (9) и  $2 \cdot 10^{-5}$  % (по массе) (10)

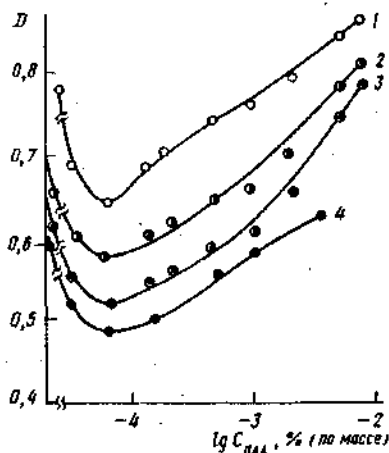


Рис.2.6. Зависимость оптической плотности суспензий манганита от концентрации негидролизованного (1 - 3) и гидролизованного (4) полиакриламида в системе:

1 - время от начала оседания суспензии - 10; 2 - 20; 3, 4 - 30 мин

На основе кинетических кривых оптическая плотность - время или светопропускание - время и т.п. строят затем производные зависимости  $D(c)$ , характеризующие степень агрегации от концентрации реагента за данный промежуток времени. В качестве примера на рис. 2.5 и 2.6 приведены данные, иллюстрирующие применение данного метода для изучения флокуляции суспензии манганита добавками полиакриламида [172].

Ля-Мор и Хили [173] предложили эмпирическое уравнение, связы-

высоте границы раздела  $h$  седиментирующей суспензии от времени  $t$  в начале изменения этой границы:

$$\tau/(h_0 - h) = \alpha + \beta t, \quad (2.6)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  — константы;  $h_0$  — начальная высота раздела;  $h$  — высота раздела к моменту  $t$ . Однако это уравнение трудно обосновать теоретически, и оно не нашло широкого применения.

Количественной характеристикой устойчивости дисперсий может служить коэффициент замедления коагуляции  $W$ , показывающий, во сколько раз уменьшается скорость коагуляции системы по сравнению с быстрой коагуляцией [156]. Авторы [174] предложили рассчитывать  $W$  из седиментометрических данных по соотношению

$$W = \frac{t}{t(m-1)}, \quad (2.7)$$

где  $t$  — время коагуляции, равное времени седиментации;  $t$  — время полуквагуляции по Смолюховскому, вычисляемое по соотношению [156]:

$$t = 3\eta / 4kTn_0, \quad (2.8)$$

здесь  $\eta$  — вязкость среды;  $kT$  — произведение константы Больцмана на абсолютную температуру;  $m = \frac{n_0}{n_c}$  — степень агрегации, равная среднему числу частиц в агрегате;  $n_0$  и  $n_c$  — начальная и конечная концентрация частиц в единице объема. В работе [174] подробно описан метод исследования устойчивости дисперсий циклосульфидного ланонофора в присутствии добавок полиметакриловой кислоты данным способом.

Измерение объема осадков. При коагуляции дисперсий электролитами образуются относительно плотные, а при флокуляции полимерами — весьма объемистые рыхлые осадки. Измерения их объемов через фиксированные промежутки времени после введения реагента позволяют сравнивать степени агрегации в зависимости от концентрации коагулятора или флокулянта, хотя при этом равновесное состояние осадка ( $t$  — обычно часы или сутки) в основном не достигается. Результаты опытов часто выражают как отношение объема офлокулированного осадка к таковому без добавления реагента [175]. Как правило, росту эффективности коагуляции или флокуляции соответствует увеличение объема выпавшего осадка [3, 176]. Однако это не всегда так. Флир [70], например, показал, что золь йодида серебра, офлокулированный оптимальной дозой поливинилового спирта в смеси с электролитом, образует осадок меньшего объема, чем такой же коллоидный раствор после быстрой коагуляции чистым электролитом. Этот неожиданный факт (флокулы обычно образуют более рыхлые осадки, чем коагуляты) не нашел пока объяснения;

возможно, здесь определенную роль играет перестройка структуры осадков во времени [70].

Следует отметить, что объем выпавшего при коагуляции или флокуляции осадка существенно зависит от факторов, определяющих адгезию частиц между собой, в первую очередь от соотношения полярностей поверхности дисперсной фазы и дисперсионной среды. Это соотношение может быть изменено за счет адсорбции поверхностно-активных веществ, изменения состава интермицеллярной жидкости. Например, добавление небольших количеств воды к гидрофильным дисперсиям глинистых минералов в органических средах увеличивает объемы выпавших коагулятов [177].

**Фильтрация.** Как метод изучения флокуляции дисперсий полимерами фильтрация была предложена Ля-Мером с сотрудниками [173, 178]. При этом осадки, образующиеся в результате добавления к коллоидному раствору полимеров или электролитов, используются как фильтрующий материал, нанесенный на бумажную или фильтрующую подложку, затем жидкость снова пропускается через этот слой. В общем случае, чем выше степень флокуляции, т.е. чем крупнее и чем более рыхлые агрегаты, образующие фильтрующий слой, тем короче время фильтрации. Авторы [173, 178] нашли зависимость скорости фильтрации  $Q$  от параметров системы исходя из уравнений фильтрации Кармена и Козени:

$$Q = \frac{\Delta p g A \epsilon^3}{K \eta L S^2}, \quad (2.9)$$

где  $\Delta p$  — градиент давления вдоль фильтрующего слоя;  $g$  — ускорение за счет силы тяжести;  $A$  — площадь фильтрующего слоя;  $L$  — его толщина;  $\eta$  — вязкость фильтрата;  $K$  — константа;  $S$  — поверхность частиц в единице объема слоя;  $\epsilon$  — пористость слоя, вычисленная как

$$\epsilon = 1 - \frac{W}{AL\rho}, \quad (2.10)$$

где  $W$  — масса твердой фазы в слое;  $\rho$  — ее плотность в объеме.

Ля-Мер и Хили [173] вывели эмпирическое уравнение, связывающее  $Q$  с концентрацией введенного в систему полимера  $\rho_0$ :

$$\frac{\rho_0^{1/2}}{(Q - Q_0)^{1/8}} = A_m + B_m \rho_0, \quad (2.11)$$

где  $A_m$  и  $B_m$  — константы;  $Q_0$  — скорость фильтрации для устойчивой (исходной) суспензии. Экспериментально найдено, что  $Q$  обнуляется максимум при некотором оптимальном значении  $\rho_0$ . Авторы

предположили, что этот максимум соответствует максимальной флокуляции. Однако данное предположение, равно как и другие представления, лежащие в основе теории Ля-Мера и Хили, подвергались сомнению [179].

Реологические характеристики. Эти свойства дисперсий существенно зависят от степени агрегации находящихся в них частиц. Поэтому реологические измерения могут служить инструментом изучения флокуляции дисперсий. Устойчивые дисперсии незаряженных или слабозаряженных частиц ведут себя как ньютоновские жидкости иногда вплоть до высоких (десятки процентов) объемных долей твердой фазы в широкой области напряжений сдвига, как это было показано на примере суспензий частиц полиметилметакрилата (диаметра 0,4 - 5 мкм) в углеводородных средах [180].

Предприняты попытки связать реологические параметры со степенью дисперсности [181]; однако эта связь очень сложна: зависит от размеров, формы частиц и других факторов. Данный метод широко использован в работах Н.Н.Крутицкого, В.Ю.Третьякова и др. [182, 183] для изучения стабилизации и флокуляции минеральных дисперсий добавками поверхностно-активных веществ и водорастворимых полимеров. О наступлении флокуляции авторы судили по немоноотонному изменению структурно-механических характеристик суспензии - периода истинной релаксации и коэффициента устойчивости.

Электрические свойства дисперсий. Измерения электропроводности или диэлектрической проницаемости дисперсий могут дать ценную информацию об их дисперсном состоянии (степени агрегации). Например, устойчивые дисперсии черной сажи в органических средах непроводящи, тогда как агрегированные суспензии обладают значительной проводимостью [3]. В работах [184, 185] обнаружена высокая чувствительность диэлектрических параметров (низко- и высокочастотной диэлектрической проницаемости и критической частоты диэлектрической дисперсии системы) обратных эмульсий вода/масло к агрегации. Это позволяет рекомендовать диэлектрический метод для исследования флокуляции дисперсий полимерами.

Об изменении степени агрегации суспензий можно судить также на основе анализа изменений их относительной электропроводности  $K/K$  ( $K$  - электропроводность дисперсии;  $K$  - электропроводность равновесного раствора) от объемной доли твердой фазы  $\rho$ . Теория [186] предсказывает линейный характер этой зависимости для разбавленных дисперсий неагрегированных частиц. Подобные зависимости были найдены экспериментально для суспензий моодисперсных сферических частиц полистирола [187], полдисперсной сернистой сурьмы [188], палочкообразных частиц паллорскита [189, 190]. Изменение угла наклона кривых  $K/K$  ( $\rho$ ) рассматривается как изменение степени агрегации частиц, как это

было обнаружено для суспензий  $Sb_2S_3$  [188] или паллаторскита [190] при увеличении  $\rho$  выше 5 %.

Следует, однако, подчеркнуть, что электрические методы еще не получили должного применения для изучения коагуляции и флокуляции дисперсий, что обусловлено относительной сложностью этих методов и недостаточной разработанностью теоретических основ их использования для указанных целей.

Для определения числа частиц и соответственно агрегации грубых дисперсий весьма удобен счетчик Коултера, позволяющий сосчитать около  $10^4$  частиц в 1 с. Недостаток этого метода заключается в его применимости только к крупным частицам ( $> 1$  мк) и к разбавленным дисперсиям ( $10^6 - 10^7$  частиц/см<sup>3</sup>). Кроме того, увеличение электропроводности системы требует наличия в дисперсионной среде электролита.

#### Сравнение различных методов.

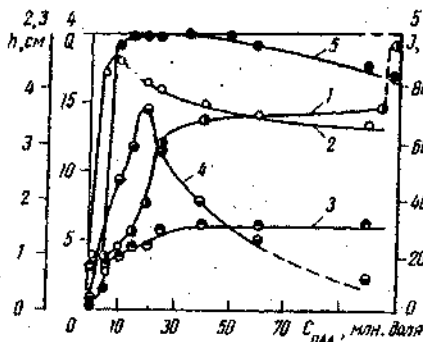


Рис. 2.7. Сравнение различных методов изучения флокуляции 8 %-ной суспензии флюорита добавками полиакриламида: 1 — скорость седиментации; 2 — объем сфлуккулированного осадка; 3 — высота фильтрующего слоя; 4 — скорость фильтрации; 5 — коэффициент (процент) светопротекания (по данным Слейтера и Китченера [179]); 6 — скорость агрегации (по данным [191]).

константы. Однако многих исследователей интересует в первую очередь сравнительное действие на агрегацию различных факторов; для этой цели обычно применяемый метод светорассеяния вполне пригоден.

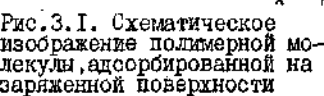
Слейтер и Китченер [179] детально изучали флокуляцию дисперсий флюорита полиакриламидом с помощью различных методов и показали, что доза флокулянта, соответствующая максимальной скорости седиментации, максимальному объему осадков или минимальной мутности суспензии, ниже, чем таковая, отвечающая максимальной скорости фильтрации (рис.

2.7). Предпринято несколько попыток сравнения различных методов для определения степени агрегации частиц. Авторы [191] обсуждали ограничения метода светорассеяния и показали, что если измерения проводить, как обычно, лишь при одной длине волны светового луча, то этот метод в большинстве случаев дает другие кинетические константы скорости агрегации, чем прямой метод счета числа частиц. Лишь при соблюдении специальных условий (подробнее см. [191]) метод светорассеяния дает правильные кинетические

2.7). Кроме того, как видно из приведенного рисунка, характер зависимости скорости фильтрации от дозы реагента несколько иной (она проходит через узкий максимум), чем аналогичные зависимости других параметров. Эти авторы считают, что максимум фильтрации не соответствует максимальной степени флокуляции; последняя наступает при несколько более высокой дозе флокулянта. В связи с этим Слейтер и Китченер не рекомендуют использовать фильтрацию как метод определения эффективности флокулирующего действия ВМС. Они считают, что для этой цели лучше подходят измерения мутности дисперсии или надосадочной жидкости.



\*\*\*\*\*



постулировал, что модификация происходит не только непосредственно в момент времени как изменения в длине цепи, но и на участках адсорбированных молекул. В работе [1] в виде цепей и хвостов молекул полимера на гетерогенной поверхности дана на рис. 3.1. Эта картина является приближением. Приведенное

Адсорбирующиеся на гетерополярной поверхности макромолекулы полимера могут существенно влиять на структуру двойного электрического слоя, в свою очередь потенциалы и заряды ДЭС оказывают влияние на конформационное состояние макромолекул в поверхностном слое. И. Ликлема /36, 146/

постулировал, что модификация плотной части ДЭС связана с адсорбцией только непосредственно контактирующих с поверхностью звеньев, в то время как изменения в диффузной части ДЭС обусловлены влиянием участков адсорбированных макромолекул, простирающихся в объем раствора в виде петель и хвостов. Схематически картина адсорбции макромолекул полимера на гетерополярной поверхности раздела фаз представлена на рис. 3.1. Эта картина является, безусловно, весьма грубым приближением. Приведенное Ликлема деление "сфер влияния" также ве-

ма условно, так как изменения структуры обеих частей ДЭС взаимосвязаны.

Установление влияния адсорбции полимеров на структуру ДЭС открывает принципиальную возможность изучения структуры адсорбционных полимерных слоев путем комплексного исследования электроповерхностных характеристик дисперсных частиц. Такие исследования на ртутном электроде проводились электрохимиками, библиографию по этому вопросу можно найти в работе [146], но для случая дисперсных систем этот метод нов и перспективен. Образование адсорбционного слоя высокомолекулярного вещества приводит к изменению некоторых электроповерхностных характеристик: поверхностного потенциала и дифференциальной емкости ДЭС, потенциала слоя Штерна и диэлектрической проницаемости приповерхностного слоя раствора. Однако изучают влияние адсорбции полимеров на те параметры ДЭС, которые доступны экспериментальному определению, т.е. на плотность поверхностного заряда ( $\sigma$ ), электрокинетического потенциала ( $\zeta$ -потенциала), а в последнее время и на электропроводность дисперсий. Ниже обобщены результаты работ, которые посвящены изучению систем, содержащих водорастворимые неионогенные полимеры. Более детально общие закономерности адсорбции полимеров и строение ДЭС изложены в главе I, а также в работах [1, 132-134].

### 3.1. Влияние адсорбции полимеров на плотность поверхностного заряда

Для определения плотности поверхностного заряда частиц дисперсной фазы часто используют методы потенциометрического титрования или радиометрии (метод радиоактивных индикаторов), подробно описанные в [195-198]. Определение  $\sigma$  в случае полимерсодержащих дисперсных систем имеет ряд особенностей, которые необходимо принимать во внимание при трактовке влияния на  $\sigma$  адсорбции высокомолекулярных соединений [36, 146].

Если макромолекулы полимера адсорбируются на частицах суспензии или золя, то есть основания предполагать, что поверхность дисперсной фазы, доступная для адсорбции макромолекул, будет отличаться от поверхности, доступной для адсорбции потенциалопределяющих ионов (ПОИ). Количественные характеристики этого эффекта зависят от природы дисперсной фазы, добавленного полимера и, возможно, от порядка смешения компонентов, концентрации и размера дисперсных частиц. Однако в большинстве случаев следует ожидать, что для макромолекул доступна меньшая поверхность, чем для ПОИ. Описываемое явление связано с недоступностью для адсорбции макромолекул внутренней поверхности узких пор, а также с агрегацией дисперсной фазы. Последний фактор служит

причиной хорошо известного эффекта уменьшения величины адсорбции полимеров при увеличении концентрации в системе дисперсной фазы [10, 27]. Исследуя адсорбцию поливинилового спирта (ПВС), ПОИ и красителей на поверхности частиц и золях йодида серебра, авторы [36, 140] показали, что при прочих равных условиях частицы суспензии адсорбируют меньшее количество полимера, чем частицы золь, и что в суспензиях 35 % поверхности недоступно для адсорбции полимера.

Из изложенного выше следует, что для дисперсий, содержащих полимерные добавки, экспериментально определяемая плотность поверхностного заряда является комплексной, "смешанной" величиной, представляющей нечто среднее между значением  $\sigma$  в отсутствие адсорбционного слоя и значением  $\sigma$  участков поверхности, модифицированных адсорбцией полимера. Полагая, что покрытые и непокрытые адсорбированным полимером участки поверхности независимы, можно записать [146]:

$$\sigma_{cp} = f\sigma(\theta) + (1-f)\sigma_0, \quad (3.1)$$

где  $f$  — часть поверхности с модифицированной вследствие адсорбции полимера плотностью заряда  $\sigma(\theta)$ ;  $(1-f)$  — часть поверхности с немодифицированной плотностью заряда  $\sigma_0$ ;  $\theta$  — степень покрытия поверхности звеньями адсорбированных макромолекул. Если величины  $f$  и  $\sigma_0$  известны, то по соотношению (3.1) можно определить  $\sigma(\theta)$ . Отсутствие информации о доступности поверхности для макромолекул может служить источником ошибок при проведении расчетов параметров адсорбционных слоев. К настоящему времени водная дисперсия йодида серебра, содержащая ПВС, является единственной системой, для которой такая информация получена на основании систематических исследований [36, 140, 146].

Вторая особенность заключается в том, что экспериментально определяемая  $\sigma_{cp}$  является усредненным параметром, так как адсорбционные свойства поверхности на различных участках неоднородны, что приводит к неомогенности адсорбционного слоя. Комплексные электроповерхностные измерения не позволяют пока получить более подробную информацию, но этот недостаток присущ и большинству других методов изучения адсорбции полимеров.

Третья особенность связана с тем, что адсорбция высокомолекулярных веществ в отличие от низкомолекулярных ПАВ во многих случаях необратима. В то же время, термодинамика поверхностных явлений, которая обычно используется для количественной трактовки электроповерхностных измерений, применима только к равновесным обратимым процессам. Поскольку адсорбция полимеров на поверхности раздела твердое тело — жидкий раствор зависит от концентрации самого полимера, и

от параметров ДЭС, в данном случае следует различать два вида обратимости: по концентрации адсорбата и по концентрации ПОИ (например,  $pAg$  для  $AgI$  или pH для оксидов). Обычно адсорбция высокомолекулярных соединений из растворов на поверхности коллоидных частиц необратима по концентрации адсорбата [146], но она может быть обратима (если и не полностью, то в значительной степени) по концентрации ПОИ, и тогда зависимость параметров адсорбционного слоя от концентрации ПОИ может служить предметом термодинамического анализа [140, 146]. Заключение о той или иной степени обратимости адсорбции может быть сделано на основании результатов специально проведенных адсорбционных опытов, а также по некоторым косвенным признакам, например, по появлению гистерезиса кривых  $\sigma(pAg)$  или  $\sigma(pH)$ , полученных в присутствии полимера при повышении и понижении концентрации ПОИ, и по наличию общей точки пересечения этих кривых для разных концентраций исследуемого полимера, что будет обсуждено ниже. Отметим, что проявление той или иной степени обратимости зависит также от временного фактора, а именно от скорости изменения  $pAg$  или pH при проведении эксперимента. Прежде чем перейти к анализу экспериментальных результатов, рассмотрим кратко теоретические представления о механизме влияния адсорбции немономерных водорастворимых полимеров на плотность поверхностного заряда дисперсных частиц. Это влияние обычно является следствием одновременного действия многих факторов.

Изменение  $\chi$ -потенциала ( $\alpha$ ). Известно [156], что межфазный скачок потенциала  $\Delta\varphi$ , возникающий при контакте частиц дисперсной фазы с жидким раствором, в общем случае складывается из двух составляющих: ионной, связанной с наличием на межфазной поверхности раздела ионного ДЭС  $\Delta\varphi_i$ , и дипольной  $\chi$ , обусловленной ориентацией вблизи поверхности раздела дипольных молекул растворителя (воды). Если при адсорбции полимера происходит ориентация дипольных звеньев макромолекулы вблизи поверхности адсорбента, то такая ориентация приведет к возникновению дополнительного межфазного скачка потенциала  $\Delta\varphi_d$ , величина и знак которого зависят от числа и полярности звеньев, характера и степени их ориентации, а также от степени вытеснения молекул воды из приповерхностного слоя. Поскольку для обратимой поверхности раздела величина межфазного скачка потенциала однозначно определяется активностью ПОИ в растворе [199], то появление  $\Delta\varphi_d$  будет сопровождаться изменением ионной составляющей  $\Delta\varphi_i$  и соответственно  $\sigma$ . В зависимости от соотношения знаков  $\Delta\varphi_i$  и

\* Предполагается, что, за исключением специально оговоренных случаев, скачок потенциала между поверхностью и точкой в глубине твердой фазы есть величина постоянная. При этом условия изменения  $\Delta\varphi_i$  могут быть отождествлены с изменением поверхностного потенциала  $\varphi_0$ .

$\Delta\phi$  величина  $\sigma$  может при наличии адсорбции возрастать или уменьшаться. Изменение  $\chi$  в результате возникновения  $\Delta\phi$  получило в литературе название адсорбционного скачка потенциала и было использовано для объяснения некоторых коллоидно-химических явлений [78, 147, 200-203].

Конкуренция с ПОИ(с). В каждом из рассматриваемых случаев изменение  $\sigma$  происходит за счет адсорбции (десорбции) части ПОИ. Смещение адсорбционного равновесия ПОИ должно быть особенно заметным, если адсорбция ПОИ и адсорбата происходит на одних и тех же адсорбционных центрах. Возникающий эффект не тождествен адсорбционному скачку потенциала, так как он носит чисто статистический характер и связан с тем, что часть поверхностных центров, пригодных для адсорбции ПОИ, оказывается занятой адсорбатом. Так, в случае, если адсорбция полимера происходит за счет образования водородных связей с поверхностными кислотно-основными центрами (например, гидроксильными группами), а зависимости от точки нулевого заряда (т.н.з.) поверхности и pH раствора, адсорбат может конкурировать как с  $H^+$ , так и с  $OH^-$ -ионами. В области достаточно низких pH, где значительная часть поверхностных  $HO$ -групп связана с протонами, образование адсорбционной связи затруднено и должно сопровождаться вытеснением с поверхности части ионов  $H^+$ . По мере увеличения pH число свободных поверхностных  $HO$ -групп будет возрастать и конкуренция с  $H^+$  ослабевает; в этой области pH образование адсорбционных слоев с макромолекулами полимера облегчено. Наконец, при еще более высоких pH уменьшение общего числа недиссоциированных гидроксильных групп на поверхности приведет к конкуренции с ионами  $OH^-$  и будет препятствовать адсорбции полимера; в результате конкуренции с ПОИ величина  $\sigma$  уменьшается.

Конкуренция с противоионами в слое Штерна(в). Если значения энергии адсорбции звеньев полимерной цепи и энергии противоионов в слое Штерна соизмеримы, то при адсорбции полимера может происходить вытеснение противоионов из слоя Штерна в диффузную часть ДЭС. Это эквивалентно увеличению толщины ДЭС и при условии постоянства  $\Delta\phi$  должно приводить к уменьшению  $\sigma$ , т.е. к десорбции части ПОИ. Этот механизм был предложен в [204] для объяснения данных по уменьшению  $\sigma$  на йодиде серебра в результате адсорбции низкомолекулярных спиртов жирного ряда, а затем перенесен на случай адсорбции полимеров [36, 201]. Можно ожидать, что влияние конкуренции в слое Штерна на  $\sigma$  будет зависеть от плотности зарядов в слое Штерна и соответственно от ионной силы раствора. В то же время в [36] наблюдалось хорошее совпадение результатов, полученных при высокой и низкой ионной силе раствора. С другой стороны, в работе [205] было показано, что адсорбция I-гептанола на  $AgI$  сопровождается десорбцией ПОИ (ионов  $I^-$

и  $19^+$ ) только в присутствии поддерживающего электролита. Это позволяет предположить, что наблюдаемый эффект является следствием конкуренции в слое Штерна, а не конкуренции молекул спирта и ПОИ, как полагают сами авторы [205]; кроме того, трудно представить конкуренцию нейтральных молекул и ПОИ за адсорбционные центры на поверхности ионного кристалла.

#### Изменение распределения противоионов в диффузной части ДЭС (Г).

Хотя в некоторых работах, посвященных исследованию полимерсодержащих дисперсных систем, предполагалось отсутствие влияния адсорбции полимера на распределение противоионов в диффузной части ДЭС [12 - 15, 78, 23, 70, 140, 146], логично допустить, что это предположение не оправдывается при достаточно высоких степенях заполнения адсорбционного слоя. Для случая адсорбции гибких макромолекул на поверхности с постоянной плотностью поверхностного заряда Брукс [206, 207] предложил модель, учитывающую влияние на распределение противоионов эффекта исключенного объема. Подробнее эта модель будет рассмотрена в следующем разделе. При условии постоянства  $19$  проявление эффекта исключенного объема должно сопровождаться уменьшением величины  $\sigma$ .

Изменение диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) приповерхностного слоя жидкости (Д). Если диэлектрические проницаемости адсорбата и воды в приповерхностном слое различны, то по мере обогащения этого слоя адсорбированными макромолекулами его диэлектрическая проницаемость будет изменяться, что приведет к изменению емкости ДЭС, при неизменном  $19$  - к изменению  $\sigma$  (для диффузного ионного ДЭС  $\sigma \sim \epsilon^{1/2}$ ).

Относительный вклад каждого из перечисленных факторов в общее изменение  $\sigma$  зависит от природы адсорбата и адсорбента, степени заполнения адсорбционного слоя и его структуры, а также от концентрации ПОИ, состава и ионной силы раствора. Естественно, что в т.н.э., где ионный ДЭС отсутствует, действие факторов (б), (в) и (г), связанных с влиянием полимера на структуру ионного ДЭС, невозможно. С увеличением ионной силы раствора действие фактора (в) должно усиливаться, а фактора (г) - ослабевать. Помимо рассмотренных выше факторов следует учитывать возможность изменения коэффициентов активности ионов в растворах полимеров, а также адсорбцию на поверхности макроионов псевдополиэлектролитов, образования которых для неконногенных полимеров в концентрированных растворах солей предполагалось некоторым авторами [208, 209].

Отметим, что при адсорбции полимера смещение адсорбционного равновесия ПОИ приводит к более или менее значительному изменению их активности в растворе и, следовательно, к принципу постоянства

межфазного скачка потенциала следует в данном случае подходить с осторожностью. Кроме того, из приведенного выше теоретического анализа можно заключить, что факторы влияния на плотность поверхностного заряда адсорбции полимеров и низкомолекулярных ПАВ во многом схожи.

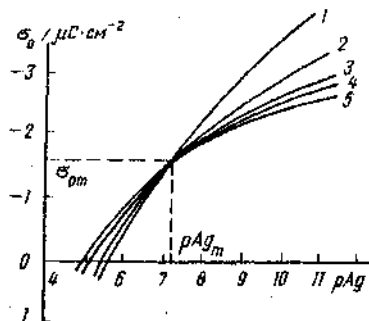


Рис.3.2. Плотность поверхностного заряда йодида серебра в присутствии адсорбированного ПВС с  $M = 10,65 \cdot 10^4$  в 0,1 М растворе  $AgNO_3$  при различных величинах адсорбции полимера: 1 - 0; 2 - 0,05; 3 - 0,18; 4 - 0,38; 5 - 0,5 мг/м<sup>2</sup>.

Большинство экспериментальных данных по влиянию адсорбции неионных полимеров на  $\sigma$  получено на классических гидрофобных дисперсиях йодида серебра или сульфидов металлов, а также на дисперсиях оксидов.

Йодид серебра. Поверхность раздела  $AgI$  - водный раствор является одной из наиболее изученных коллоидно-химическими методами, поэтому не удивительно, что исследование влияния адсорбции неионных водорастворимых полимеров на плотность поверхностного заряда коллоидных частиц было впервые проведено именно на водных дисперсиях йодида серебра. Ликлема с сотрудниками [12, 36, 70, 140, 146] методом потенциометрического титрования изучил влияние на  $\sigma$  частиц  $AgI$  адсорбции из водных растворов ряда образцов поливинилового спирта, отличающихся молекулярной массой и содержанием ацетатных групп. Типичные зависимости  $\sigma(\rho Ag)$  приведены на рис.3.2. Из этих данных видно, что адсорбция полимера уменьшает наклон кривых; точка нулевого заряда смещается в область более положительных значений; все кривые проходят через общую точку пересечения. Производимый эффект зависит от характеристик применяемого образца ПВС; для полимера с содержанием ацетатных групп 12 % он выражен сильнее, чем для 2 %-го содержания.

Уменьшение наклона кривых  $\sigma(\rho Ag)$  эквивалентно снижению дифференциальной емкости ДЭС и, по мнению авторов [36], должно быть отнесено за счет действия двух основных факторов: вытеснения звеньями полимера первоначально специфически адсорбированных противоионов и уменьшения диэлектрической проницаемости приповерхностного слоя вследствие замещения молекул воды на звенья полимерной цепи, т.е. описанных выше факторов (в) и (д).

Смещение точки нулевого заряда может быть обусловлено измене-

нием специфической адсорбции ионов, изменением коэффициента активности ПОИ или изменением  $\chi$ -потенциала при замещении диполей воды в приповерхностном слое на диполи полимерных звеньев. Последний фактор, вероятно, преобладает, так как, по данным [36], изменение коэффициента активности пренебрежимо мало, а специфическая адсорбция ионов  $\text{NO}_3^-$  в т.н.з. незначительна. Авторы [36, 140, 146] для объяснения наблюдаемого смещения т.н.з. использовали представления, развитые ранее при изучении адсорбции на йодиде серебра и ртути низкомолекулярных веществ [195, 200, 210]. Они пришли к важному заключению о том, что с электрохимической точки зрения адсорбция ПВС и низкомолекулярных веществ имеет много общего и что адсорбционный слой ПВС на поверхности йодида серебра можно представить состоящим на 50 % из молекул бутанола и на 50 % из молекул этиленгликоля. Такой подход позволил рассчитать долю занятых мест в первом плотном слое адсорбата.

Общая точка пересечения наблюдалась также при адсорбции на йодиде серебра и ртути низкомолекулярных веществ [195, 210]. Анализ уравнения адсорбции Гиббса показывает, что в этом случае точка пересечения соответствовала заряду поверхности, при котором поверхностный избыток адсорбата по отношению к воде максимален [146, 195]. Появление общей точки пересечения кривых  $\sigma(\rho_{Ag})$  при адсорбции полимера дает основания предполагать, что адсорбция звеньев, непосредственно контактирующих с поверхностью, обратима по  $\rho_{Ag}$ , по крайней мере, если изменения  $\rho_{Ag}$  не слишком велики. При  $\sigma_m$  число контактирующих с поверхностью звеньев максимально и зависимость  $\sigma(\sigma)$ , или, что то же самое,  $\sigma(\rho_{Ag})$ , может служить предметом термодинамического анализа, даже если общая величина адсорбции полимера необратима по концентрации [146]. Положение  $\sigma_m$  зависит от природы адсорбата, адсорбента и от состава раствора [36, 140, 146] и является характеристикой системы, не зависящей от общей величины адсорбции полимера. По данным [36, 140], для системы  $\text{AgI}$  - водный раствор ПВС (индифферентный электролит  $\text{KNO}_3$ ) значения  $\sigma_m$  равны 1,6 и 2,2 мк Кл/см<sup>2</sup> для образцов ПВС с 2 % и 12 % ацетатных групп соответственно. Для модели 50 % бутанола + 50 % этиленгликоля  $\sigma_m = 1,7$  мк Кл/см<sup>2</sup>, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной  $\sigma_m$  для ПВС-2 [36] (здесь и далее цифра означает содержание в образце ПВС неомыленных ацетатных групп, в скобках указана молекулярная масса полимеров). Авторы [36] не дали объяснения наблюдаемых различий в электрохимическом поведении ПВС-2 и ПВС-12.

В работах [78, 147, 202, 211] приведены результаты исследования методом радиоактивных индикаторов влияния на плотность поверхностного заряда  $\text{AgI}$  адсорбции из водных растворов ПВС и другого не-



гомогенного полимера — полиоксиэтилена (ПОЭ). Поверхность  $AgI$  метили радиоактивным  $J^{137}$  путем изотопного обмена и об изменении величины адсорбции потенциалопределяющих ионов  $I^-$  судили по радиоактивности жидкости после 24-часового контакта радиоактивного осадка с растворами ПОЭ и ПВС различной молекулярной массы. Полученные данные свидетельствуют о том, что адсорбция ПОЭ и ПВС на поверхности отрицательно заряженного осадка  $AgI$  не сопровождается в условиях опыта (как и в случае неомогенных ПАВ [212]) десорбцией потенциалопределяющих ионов  $I^-$ .

Методом потенциометрического титрования Б.В.Еременко [213] показал, что введение полиэтиленоксида в суспензию  $AgI$  увеличивает отрицательный и снижает положительный заряд поверхности. Изменения  $\sigma$  усиливаются с уменьшением  $[I^-]$  и повышением  $[Ag^+]$  в растворе, т.е. чем ниже отрицательный заряд поверхности  $AgI$ , тем в большей степени он растет в результате адсорбции ПОЭ. Полученные результаты позволили высказать соображения о характере распределения полимерных звеньев на границе раздела йодид серебра — раствор ПОЭ (см. раздел 3.5).

Авторы [40, 78, 147, 203] для объяснения влияния адсорбции полиоксиэтилена на  $\sigma$  и  $\zeta$ -потенциал коагуляционных осадков последовательно использовали представления об адсорбционном скачке потенциала. Они пришли к выводу о том, что при адсорбции ПОЭ на частицах йодида серебра знаки  $\Delta\sigma$  и  $\Delta\zeta$  противоположны при отрицательных и совпадают при положительных  $\sigma$ , следовательно, контактирующие с поверхностью  $AgI$  дипольные звенья адсорбированных макромолекул ПОЭ ориентированы отрицательным полюсом (т.е. атомом кислорода) в сторону жидкой фазы независимо от знака заряда поверхности, что согласуется с данными [6]. Отметим, что смещение поверхностного потенциала ртутного электрода к более положительным значениям в растворах ПОЭ также объяснено [77] адсорбцией ориентированных диполей. Следует, однако, учитывать, что без дополнительной информации о степени вытеснения воды из приповерхностного слоя и о полярности адсорбата, или о характере связи полимера с поверхностью, знак  $\Delta\sigma$  не может рассматриваться как однозначное доказательство той или иной ориентации адсорбированных звеньев.

Сульфид сурьмы. В литературе имеются также данные по влиянию ПВС и ПОЭ на плотность поверхностного заряда  $Sb_2S_3$  [13, 23, 78, 147, 202]. Изменение  $\sigma$  оценивали по изменению величины суммарного поглощения противоионов  $Ca^{2+}$  из растворов  $CaCl_2$  или  $Ca(NO_3)_2$ , меченных  $Ca^{45}$ , при концентрациях электролитов, обеспечивающих выход изотерм адсорбции противоионов на насыщение.

Результаты радиометрических и адсорбционных измерений, приве-

данные в табл. 3.1, свидетельствуют о существенном отличии и характере адсорбционного взаимодействия ПОЭ с поверхностью частиц  $Sb_2S_3$  по сравнению с  $AgI$ . С увеличением адсорбции ПОЭ плотность поверхностного заряда  $Sb_2S_3$  уменьшается до некоторого предела, после чего она уже не изменяется. Характерно, что снижения величины  $\sigma$  не зависит от молекулярной массы полимера при одинаковой величине его адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы.

Обнаруженное в работах [78, 147] уменьшение плотности заряда поверхности  $Sb_2S_3$  при адсорбции на ней ПОЭ свидетельствует, по мнению авторов, о том, что в данном случае знаки  $\sigma_i$  и  $\sigma_o$  совпадают. Учитывая, что поверхность  $Sb_2S_3$  в воде заряжена отрицательно, следует приписать и  $\sigma_o$

Т а б л и ц а 3.1. Адсорбция полиоксидиэтилена и ионов  $Ca^{2+}$  на поверхности частиц  $Sb_2S_3$  из водных растворов [147]

Концентрация ПОЭ, г/дм <sup>3</sup>	$M_{\text{ПОЭ}} = 6 \cdot 10^3$		$M_{\text{ПОЭ}} = 1,3 \cdot 10^5$	
	ПОЭ, мг/г	$Ca^{2+}$ , мкмоль/г	ПОЭ, мг/г	$Ca^{2+}$ , мкмоль/г
0	0	21,0	0	21,0
0,1	5	19,5	5	19,3
0,3	15	17,9	15	18,2
1,0	—	17,6	38	18,2
2,5	37	17,6	55	18,2

знак "минус". Это позволяет предположить противоположную, по сравнению с  $AgI$  ориентацию звеньев ПОЭ — атомов кислорода к поверхности [147]. Такая ориентация может явиться следствием возникновения водородных связей кислорода оксидиленовой группы с водородом кислотных групп на поверхности  $Sb_2S_3$ , как это установлено и в системе  $SiO_2$  — ПОЭ —  $H_2O$ , по данным ИК-спектроскопии [58]. Обусловленное такой ориентацией уменьшение отрицательных величин  $\sigma_i$  (и  $\sigma_o$ ) должно сопровождаться уменьшением  $\sigma$  частиц сульфида, что и было обнаружено на опыте. Отсюда следует, что утверждение [212] о неизменном, не зависящем от природы поверхности характере ориентации адсорбирующихся из водных растворов дипольных молекул вряд ли применимо к случаю специфического взаимодействия молекул адсорбата с поверхностью частиц дисперсной фазы.

Как следует из приведенных в работе [13] данных, в отличие от ПОЭ добавки к раствору электролита ПВС-2 или ПВС-1 вплоть до концентрации полимера 0,75 г/дм<sup>3</sup> практически не отражаются на величине поглощения противоионов кальция, т.е. плотность зарядов поверхности  $Sb_2S_3$  в присутствии адсорбированного поливинилового спирта остается неизменной. Этот факт с большой степенью вероятности позволяет предположить, что число контактирующих с поверхностью сульфида сурьмы звеньев адсорбированных макромолекул ПВС невелико, т.е. сделать определенные качественные заключения о структуре адсорбционного слоя полимера.

Оксиды. Хотя из всех рассмотренных систем полимерсодержащие дисперсии минеральных оксидов имеют наибольшее практическое значение, их изучение началось только в последние годы и носило преимущественно эпизодический характер. Гидрофильность поверхности оксидов, наличие на ней функциональных OH-групп и характерные особенности строения ДЭС (существование на поверхности некоторых оксидов пористого гелеобразного слоя, проникаемого для ПОИ и противоионов, см., например, [214-217]), позволяют выделить дисперсии оксидов в особую самостоятельную группу систем, изучение которых интересно с теоретической и весьма важно с практической точек зрения.

Все опубликованные в настоящее время результаты получены для систем оксид - раствор ПЭС методом потенциометрического титрования. Адсорбция ПЭС не влияет на положение т.н.з. и плотность поверхностного заряда гематита [146], гиббсита [33] и аморфного кремнезема (аэросила) [19]. Для  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  это было объяснено тем [146], что поверхностный заряд оксидов не сосредоточен на их поверхности, а распространяется в глубь поверхностного (гелеобразного) слоя твердого вещества, и эта часть ДЭС "невидима" для полимера. По нашему мнению, причиной может служить "размывание" слоя Штерна из-за диффузии противоионов в глубь геля, что в условиях проведения потенциометрического титрования (высокая ионная сила раствора) должно уменьшать влияние на  $\sigma$  конкуренции в слое Штерна. Кроме того, проявление всех перечисленных факторов влияния адсорбции полимера на плотность поверхностного заряда может значительно нивелироваться перераспределением зарядов и потенциалов в гелеобразном слое, так что на изменение  $\sigma$  приходится только небольшая, трудноуловимая экспериментально, часть общего изменения объемного заряда.

Потенциометрическое титрование суспензий аэросила в присутствии ПЭС проводилось как при высоких, так и при низких ионных силах раствора [19, 74]. Поскольку, по данным [218], гелеобразный слой на поверхности частиц аэросила отсутствует, нечувствительность  $\sigma$  к адсорбции полимера в данном случае, очевидно, обусловлена незначительным числом контактов адсорбированных макромолекул с поверхностью адсорбента.

Хотя метод потенциометрического титрования не дал положительных результатов при изучении адсорбции ПЭС на поверхности  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , с мнением автора [146] о неприменимости этого метода для исследования полимерсодержащих дисперсий оксидов можно согласиться, только если речь идет об оксидах, поверхность которых покрыта гелеобразным слоем. Но и в этом случае нельзя заранее говорить о неприменимости метода потенциометрического титрования, так как не исключено, что при

достаточно существенном влиянии адсорбированных макромолекул на структуру ДЭС изменение  $\sigma$  может быть зафиксировано. Наконец, по данным [82], адсорбция ПВС существенно влияет на плотность поверхностного заряда оксида цинка и приводит к смещению т.н.з. этого оксида в область более высоких pH. Указанный факт может рассматриваться как косвенное подтверждение отсутствия на поверхности  $ZnO$  гелеобразного слоя, а приведенные в работе [82] результаты позволяют сделать вывод о значительном количестве контактирующих с ней звеньев полимера.

Таким образом, и в случае дисперсий оксидов изучение влияния адсорбции полимеров на  $\sigma$  может дать ценную информацию об исследуемой системе. В то же время проведенное рассмотрение показывает, что круг изученных этим методом систем узок и дальнейшие исследования в этом направлении весьма желательны.

### 3.2. Адсорбция полимеров и электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы

Адсорбция полимеров может приводить не только к изменению  $\sigma$ , но и к изменению величины, а иногда и знака электрокинетического потенциала. Информация, получаемая при изучении  $\zeta$ - и  $\sigma$ -потенциала дисперсных систем, является взаимодополняющей.

Влияние адсорбции неионогенного полимера на  $\zeta$ -потенциал может быть объяснено комплексным действием трех факторов: изменением потенциала внешней плоскости Гельмгольца  $\phi_d$ , смещением плоскости (точнее области) скольжения в глубь жидкой фазы в результате формирования на поверхности адсорбента достаточно толстого адсорбционного слоя и изменением распределения противоионов в диффузной части ДЭС. Очевидно, в области малых степеней заполнения адсорбционного слоя доминирует первый из них, при достаточно больших величинах адсорбции — второй; что же касается третьего фактора, то обсуждаемая ниже модель Брукса является пока единственной попыткой его применения для объяснения экспериментальных данных.

В большинстве случаев изменения  $\phi_d$  обусловлены соответствующими изменениями  $\sigma_d$ ,  $\phi_0$  и  $\sigma$ , поэтому теоретическая интерпретация влияния адсорбции полимера на  $\zeta$ -потенциал включает обсуждение уже рассмотренных выше факторов влияния адсорбции полимеров на плотность поверхностного заряда. Изменения  $\phi_d$  могут привести как к увеличению, так и к уменьшению, а также к перемене знака  $\zeta$ -потенциала. Смещение плоскости скольжения в глубь раствора сопровождается только уменьшением  $\zeta$  и зависит от толщины адсорб-

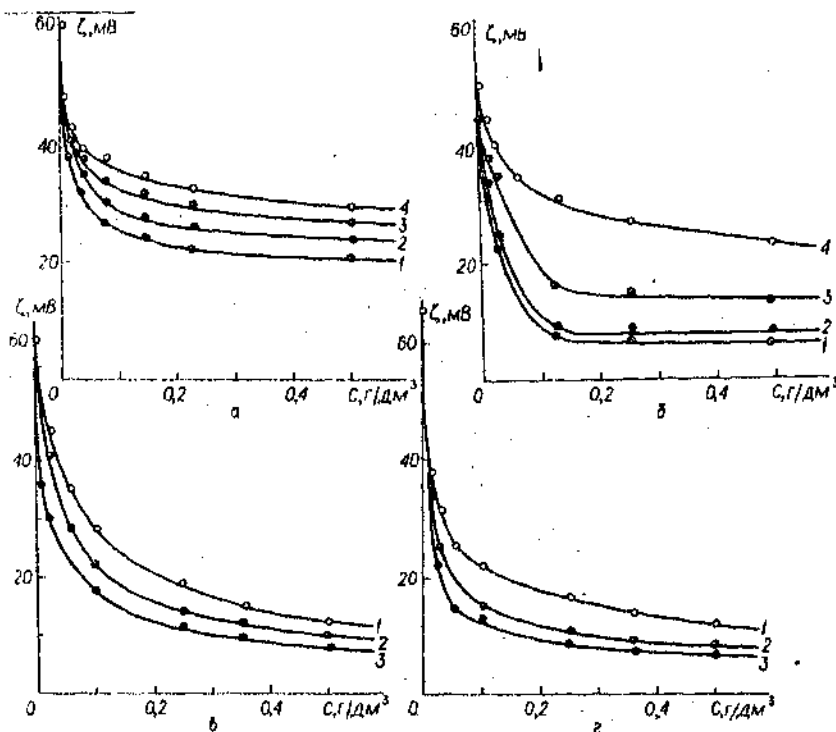


Рис. 3.3. Влияние добавок ПВС (а,б) и ПЭО (в,г) на электрокинетический потенциал частиц золей  $AgI$  (а,в) и  $Sb_2S_3$  (б,г):  
 1 - ПВС-12 ( $M=2,2 \cdot 10^4$ ); 2 - ПВС-2 ( $M=4,1 \cdot 10^4$ ); 3 - ПВС-12 ( $M=5,9 \cdot 10^4$ ); 4 - ПВС-18 ( $M=6,5 \cdot 10^4$ ); 1 - ПЭО ( $M=2,3 \cdot 10^5$ ); 2 - ПЭО ( $M=1,3 \cdot 10^6$ ); 3 - ПЭО ( $M=2,6 \cdot 10^6$ )

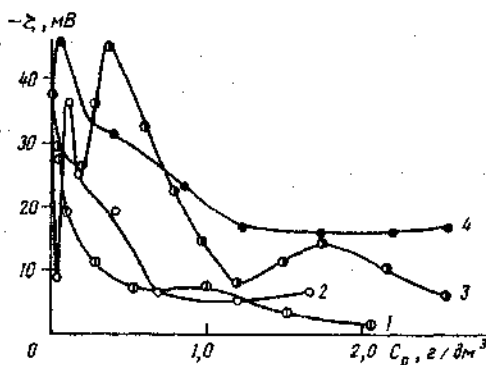
ционного слоя и степени иммобилизации в нем жидкости. Относительный вклад каждого из этих факторов в результирующее изменение  $\zeta$ -потенциала зависит от тех же характеристик системы, что и изменение  $\sigma$ , в частности, от величины адсорбции полимера, структуры и толщины адсорбционного слоя. Эти характеристики (за исключением величины адсорбции) не поддаются прямому экспериментальному определению. Поскольку они связаны с такими параметрами системы, как концентрация полимера и ПОВ, состав и ионная сила растворов, то непосредственной задачей экспериментального изучения электрокинетического поведения полимерсодержащих дисперсных систем является установление зависимости величины  $\zeta$ -потенциала от этих параметров.

### 3.2.1. Зависимость $\zeta$ -потенциала от концентрации полимера

Наиболее часто результаты электрокинетических опытов представляют в виде кривых  $\zeta(c)$ , где  $c$  — равновесная или начальная концентрация полимера. Зависимость  $\zeta$ -потенциала частиц золь йодистого серебра и сернистой сурьмы от концентрации прибавленного раствора ПВС и ПОЭ иллюстрируется рис.3.3. Увеличение содержания высокомолекулярного вещества в системе сопровождается непрерывным уменьшением  $\zeta$ . Основное снижение  $\zeta$ -потенциала приходится в основном на область небольших добавок полимера, после чего ход кривых  $\zeta(c)$  становится более пологим с тенденцией их выхода на плато. Аналогичная форма кривых наблюдалась и при адсорбции ПОЭ и ПВС на кремнеземе [19, 20], отрицательно заряженных осадках сульфида сурьмы и йодида серебра [8, 13, 23, 40], частицах монодисперсного латекса полистирола [219], оксидах алюминия [33] и железа [51]. Такой характер изменения  $\zeta$ -потенциала свидетельствует о преобладающем

Рис.3.4. Зависимость электрокинетического потенциала частиц  $2 \times 10^4$  от равновесной концентрации ПВС в растворе:

1 — ПВС-12 с  $M=5,0 \cdot 10^4$ ;  
2 — ПВС-2 с  $M=5,6 \cdot 10^4$ ; 3 —  
ПВС-18 с  $M=6,9 \cdot 10^4$ ; 4 —  
ПВС-18 с  $M=9,8 \cdot 10^4$



влиянии смещения плоскости скольжения либо о некотором уменьшении  $\psi_{01}$ , либо о симбатном действии обоих факторов. Как отмечалось вы-

ше, адсорбция ПОЭ и ПВС на частицах  $AgI$  и ПВС на  $Sb_2S_3$  не сопровождается уменьшением отрицательных значений  $\zeta$ , следовательно, в этом случае снижение отрицательных значений  $\zeta$  обусловлено преобладающим влиянием смещения плоскости скольжения в глубь раствора. Для системы  $Sb_2S_3$  — ПОЭ уменьшение  $\zeta$ -потенциала связано с одновременным действием обоих факторов, так как адсорбция ПОЭ на поверхности сульфида сурьмы приводит к некоторому уменьшению заряда поверхности. Наконец, при адсорбции ПВС на кремнеземе [19] и гибbsite [33] величина  $\zeta$  остается неизменной, что позволяет отнести снижение  $\zeta$ -потенциала только за счет формирования на поверхности этих осадков достаточно толстых адсорбционных слоев полимера.

Если действие упомянутых двух факторов антитанто и увеличение  $\phi_p$  превалирует в некоторой области концентраций полимера, это проявляется на кривых  $\zeta(c)$  в виде экстремумов. На рис. 3.4 приведена зависимость  $\zeta(c)$  для оксида цинка в водных растворах четырех образцов ПВС [29] с различным содержанием ацетатных групп. В работе [82] обнаружено смещение  $\theta$  оксида цинка в растворах ПВС-2 ( $M = 56000$ ) к более положительным значениям, что равносильно увеличению  $\Delta\psi_i$  и  $\phi_p$  для положительно заряженной поверхности и должно способствовать увеличению положительного  $\zeta$ -потенциала. Количественно этот эффект, равно как и толщина адсорбционного слоя полимера, зависит от характеристик применяемого образца ПВС. В тех случаях, когда увеличение  $\phi_p$  достаточно велико, на кривых  $\zeta(c)$  в соответствующей области концентраций появляется максимум (рис. 3.4., кривые 2, 3, 4). Из всех изученных в [29] образцов ПВС-12 дает наибольшую адсорбцию и уже при малых концентрациях образует на поверхности толстый адсорбционный слой, что и приводит к резкому уменьшению  $\zeta$  (см. рис. 3.4., кривая 1) и "маскирует" влияние на  $\zeta$  увеличение  $\phi_p$ .

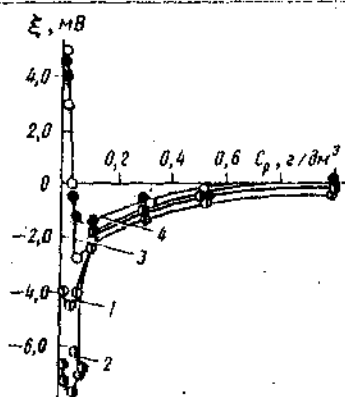


Рис. 3.5. Зависимость электрокинетического потенциала частиц  $AgI$  от концентрации ПЗО:

1 -  $M = 1,05 \cdot 10^6$  в воде;  
2 -  $10^{-4}$  KI; 3 -  $5 \cdot 10^{-4}$  M;  
 $AgNO_3$ ; 4 -  $10^{-3}$  M  $AgNO_3$

Аналогичные зависимости  $\zeta(c)$  обнаружены и для системы  $SiO_2$ -ПВС [19], хотя адсорбция ПВС на поверхности этого оксида не влияет на величину  $\theta$ ; таким образом, наличие на кривых  $\zeta(c)$  экстремумов само по себе не должно рассматриваться как доказательство изменения  $\theta$ ,  $\Delta\psi_i$  или  $\phi_p$ .

Форма кривых  $\zeta(c)$  существенно зависит от величины и знака заряда поверхности, или, что то же самое, от концентрации ПОИ. На рис. 3.5 приведены кривые  $\zeta(c)$  для осадка йодида серебра в растворах ПЗО с различным содержанием индифферентных электролитов [202, 203, 211]. В области небольших концентраций полимера наблюдаются некоторое увеличение  $\zeta$ -потенциала отрицательно заряженной поверхности и резкое снижение  $\zeta$ -потенциала положительного осадка до нуля, перезарядка и

увеличение  $\zeta$ -потенциала противоположного знака.

Явление перезарядки положительно заряженной поверхности йодида серебра в растворах ПЗО, наблюдавшееся также авторами [6] при изучении коагуляции электролитами стабилизированных полиоксисилиеном зо-

лей  $AgI$ , объяснено в работах [78, 147, 203] возникновением при адсорбции ПОЗ на частицах йодида серебра значительного по величине адсорбционного скачка потенциала. Как отмечалось выше, при совпадении знаков  $\Delta\varphi$  и  $\Delta\varphi_a$  величина  $\Delta\varphi_i$  должна уменьшаться при условии постоянства  $\Delta\varphi$ . Если  $\Delta\varphi_a$  достаточно велик ( $\Delta\varphi_a > \Delta\varphi_i$ ), то для его компенсации может потребоваться не только изменение  $\Delta\varphi_i$  по абсолютной величине, но и изменение его знака, что проявляется при электрокинетических измерениях в изменении знака  $\zeta$ -потенциала.

Если принять, как и в случае границ раздела ртуть - водный раствор ПОЗ [77], что дипольные звенья цепи полимера ориентированы к гидрофобной поверхности йодида серебра независимо от знака ее заряда своими положительными полюсами, то знак  $\Delta\varphi_a$  совпадает со знаком  $\Delta\varphi$  для положительных и будет противоположен знаку  $\Delta\varphi$  для отрицательных частиц  $AgI$ . Это должно привести к увеличению отрицательных значений  $\Delta\varphi_i$  и  $\phi_p$  и соответственно  $\zeta$ -потенциала, а также к уменьшению и изменению знака положительных  $\Delta\varphi_i$  и  $\zeta$ , что и наблюдается на опыте. При повышении концентрации ПОЗ независимо от знака частиц происходит снижение  $\zeta$ -потенциала в результате формирования на поверхности толстого адсорбционного слоя полимера и смещения плоскости скольжения в глубь раствора.

Как уже отмечалось, для объяснения изменения  $\zeta$ -потенциала гидрофобных поверхностей йодида серебра и сульфида сурьмы в водных растворах ПОЗ и ПЭС мы [23, 78, 203, 247] использовали в основном представления об "адсорбционном скачке потенциала", поскольку это единственный фактор, с помощью которого можно обосновать перезарядку поверхности при адсорбции полимера. В то же время изменение величины  $\phi_p$  и соответственно  $\zeta$ -потенциала может быть связано и с конкуренцией дипольных звеньев адсорбирующихся макромолекул и противоионов в плотной части ДЭС. Такая конкуренция, как указывалось в предыдущем разделе, приводит к уменьшению  $\sigma$ , следовательно, может обуславливать уменьшение  $\phi_p$ ,  $\phi_p$  и  $\zeta$ . С другой стороны, снижение плотности зарядов противоионов в плотной части ДЭС может сопровождаться увеличением  $\phi_p$ - и  $\zeta$ -потенциала даже при общем уменьшении  $\sigma$ . Исходя из этих концепций было объяснено влияние добавок спиртов на устойчивость водных дисперсий йодида серебра [204]; однако в работах, посвященных изучению адсорбционных слоев высокомолекулярных соединений, эти представления упоминались лишь вскользь [146].

Хотя большинство авторов используют при анализе результатов электрокинетических измерений представление о неизменности межфазного скачка потенциала при данной активности в растворе ПОИ, были приняты также попытки применения для этой цели модели постоянного



заряда. Изучая  $\zeta$ -потенциал эритроцитов, кварца и латексов в водно-солевых растворах декстрана и полиэтиленгликоля, Брукс [220, 221] наблюдал увеличение  $\zeta$ -потенциала при повышении концентрации полимеров в системе. Он объяснил и количественно обосновал эти данные на основе предположения о том, что эффект исключенного объема, возникающий в пределах ДЭС при адсорбции полимера, приводит к расширению диффузной части ДЭС и увеличению потенциала поверхности при неизменной величине  $\sigma$  [222]. Если смещение плоскости скольжения не слишком велико, то  $\zeta$ -потенциал увеличивается тоже, причем эта плоскость может находиться и внутри адсорбционного слоя полимера [222]. Очевидно, данная модель не универсальна, так как адсорбция неионотенных полимеров может сопровождаться не только увеличением, но и резким снижением  $\zeta$ -потенциала даже при небольших величинах адсорбции, при которых трудно ожидать существенное отодвигание плоскости скольжения. Кроме того, возможны и другие причины увеличения  $\zeta$ -потенциала, хотя эффект исключенного объема, вероятно, также вносит определенный вклад. Теория Брукса критически проанализирована в работе [146].

Специального рассмотрения заслуживает влияние адсорбции полиэлектролитов на электрокинетический потенциал дисперсных частиц. Влияние заряженных макромолекул на  $\zeta$ -потенциал частиц более сложное, чем влияние неионных полимеров. Адсорбция макроионов, помимо смещения плоскости скольжения, обуславливает также изменение заряда частиц, перераспределение зарядов в поверхностном слое в результате перекрытия двойных слоев частицы и полиэлектролита, что может, в свою очередь, привести к вытеснению части противоположно заряженных полимеров за пределы адсорбционного слоя и уменьшению эффективного заряда адсорбированного полимера вследствие экранирующего действия ионов ДС частицы и др. Экспериментальные данные показывают, что  $\zeta$ -потенциал дисперсных частиц в зависимости от соотношения знаков заряда частицы и полиэлектролита может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Как правило, возрастающие добавки противоположно заряженных полиэлектролитов приводит вначале к резкому снижению электрокинетического потенциала, а затем к перезарядке частиц (рис. 3.6). Такие изменения  $\zeta$ -потенциала наблюдались при добавлении к дисперсиям отрицательно заряженных частиц кварца растворов желатини [86], к дисперсиям йодида серебра и латекса - полистирола-поли-2-метил-5-винилпиридинхлорида (ПМВП) и сополимеров бутилметакрилата с винилпиридином (ВП; ВМА) [220, 221], суспензиям цинксulfидного люминофора - полиметакриловой кислоты [44, 45], клеткам *E. coli* - большого числа катионных полиэлектролитов [222], положительному золью  $FeO(OH)$  - натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы [159] и т.д.

Рис. 3.6. Зависимость электрокинетического потенциала частиц латекса полистирола (а) и золи йодида серебра (б) от содержания в системе поли-5-метил-винилпиридин-хлорида с  $M = 1,4 \cdot 10^5$  (1, 1а) и  $9,3 \cdot 10^5$  (2, 2а)

Сопоставление результатов адсорбционных и электрофоретических измерений свидетельствует о том, что между адсорбцией полиэлектролита и степенью ее влияния на  $\zeta$ -потенциал частиц имеется корреляция:

чем лучше полимер адсорбируется, тем сильнее одна и та же добавка ВМС уменьшает  $\zeta$ -потенциал [24, 44, 223]. Медленное изменение значений  $\zeta$  соответствует выходу изотерм адсорбции полиэлектролита на пологий участок (с малым изменением  $\Gamma$  или область адсорбционного насыщения (см. рис. 3.6).

Причиной резкого снижения  $\zeta$ -потенциала с ростом добавок противоположно заряженных полиэлектролитов служит как снижение эффективного заряда поверхности частиц, так и смещение плоскости скольжения в глубь жидкой фазы. Последний эффект в большей мере проявляется в случае адсорбции полиэлектролита из растворов солей, когда полимерный клубок гидродинамически непроницаем. Причина перезарядки - накопление сверхэквивалентного - по сравнению с фиксированным зарядом - количества противоположно заряженных ионов во внешней обложке ДС, вносимых адсорбирующимся полиэлектролитом. Это явление формально сходно с перезарядкой частиц в результате сверхэквивалентной адсорбции многозарядных или поверхностно-активных ионов [156, 224], но не идентично ей.

Влияние одноименно заряженных полиэлектролитов на электрокинетический потенциал частиц совершенно иное, чем противоположно заряженных. Как видно из рис. 3.7, первые порции добавленного  $Na$ -КМЦ приводят к небольшому снижению  $\zeta$  частиц золей  $AgI$  и  $Sb_2S_3$ , тем

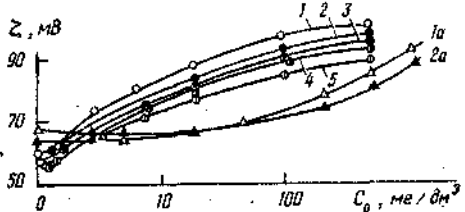
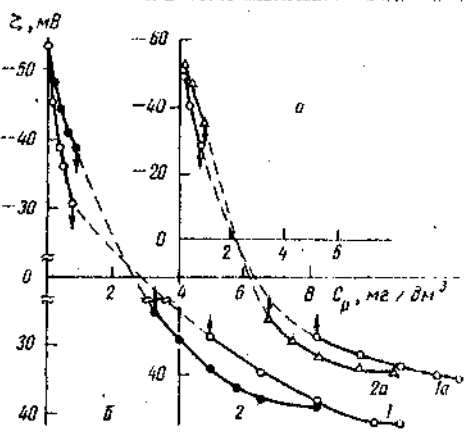


Рис. 3.7. Зависимость электрокинетического потенциала частиц золей  $AgI$  (1-5) и  $Sb_2S_3$  (1а, 2а) от содержания в них КМЦ 860/86 (1, 1а), КМЦ 330/83 (2, 2а), КМЦ 415/85 (3), КМЦ 230/81 (4) и КМЦ 250/156 (5)

/59/. Это обусловлено, по нашему мнению, экранированием части зарядов поверхности при адсорбции макроионов в виде горизонтально лежащих деформированных эллипсоидов вращения. По мере роста адсорбции толщина полимерного слоя увеличивается и становится соизмеримой с толщиной дебаевской атмосферы. Электрические характеристики частиц при этом все в большей мере будут определяться свойствами самого адсорбированного полиэлектролита, что отражается в некотором увеличении  $\zeta$ -потенциала. Значения электрокинетического потенциала частиц йодида серебра и сульфида сурьмы, покрытых  $Na-KMCl$ , оказались близкими, несмотря на различный заряд поверхности исходных частиц /59/. Это также свидетельствует об определяющей роли адсорбированных макроионов в электроповерхностном поведении системы коллоидная частица - полиэлектролит. Обнаруженная на опыте зависимость  $\zeta$  от содержания  $Na-KMCl$  в золе (см. рис. 3.7) отражает как изменение адсорбции ИМС с ростом его концентрации, так и некоторое снижение при этом эффективного заряда макроионов за счет роста ионной силы раствора.

Норде и Ликлема [98, 99] детально изучили электроповерхностные характеристики частиц полистирола в присутствии адсорбированных протеинов - альбуминов человеческой плазмы и рибонуклеазы поджелудочной железы крупного рогатого скота. Показано, что для частиц, покрытых альбумином, влияние заряда поверхности адсорбента на зависимости  $\zeta(pH)$  выражено в меньшей степени, чем для частиц с адсорбированной рибонуклеазой. За исключением очень низких значений pH, величины  $\zeta$ -потенциала протеинсодержащих частиц ниже таковых, соответствующих растворенным молекулам протеина при тех же значениях pH среды. Электрокинетический заряд адсорбированных протеинов оказался значительно меньше их заряда, найденного методом потенциометрического титрования; на основании этих данных была вычислена степень связывания противоионов адсорбированным полиэлектролитом и высказаны соображения о распределении зарядов в адсорбционном слое (подробнее см. [98-100]).

### 3.2.2. Зависимость $\zeta$ -потенциала от величины адсорбции полимера

Выполнение адсорбционных и электрокинетических измерений на одних и тех же объектах позволяет построить зависимость  $\zeta$ -потенциала от величины адсорбции полимера. Для частиц золей  $MgI$  и  $Sb_2S_3$ , покрытых адсорбированным ПЭС или ПОЭ, такая зависимость представлена на рис. 3.8. Эти кривые в общем аналогичны зависимости  $\zeta$ -потенциала от количества добавленного полимера (см. рис. 3.3), однако отличаются тем, что по мере роста адсорбции полимера электро-

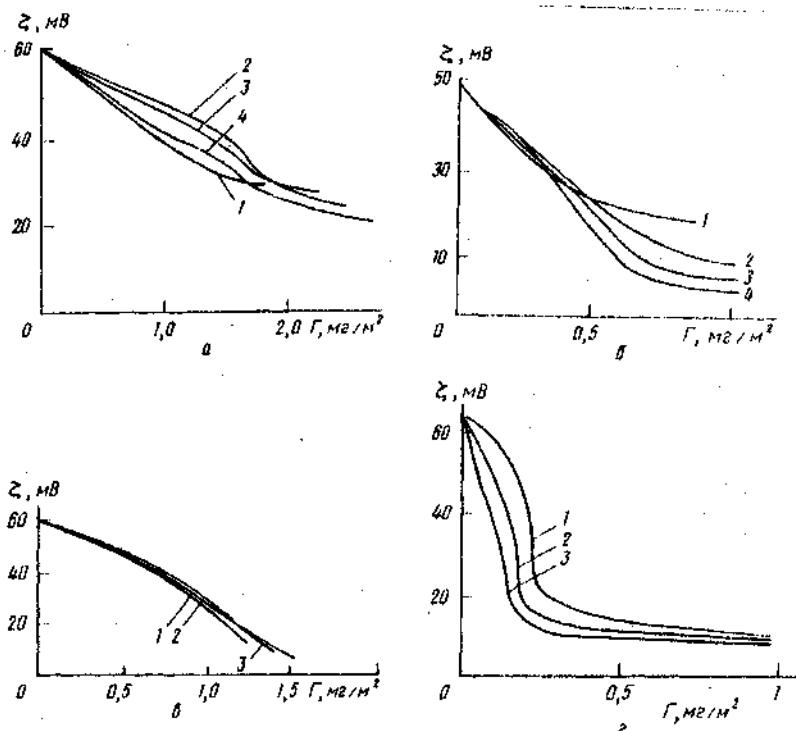


Рис. 3.8. Зависимость электрокинетического потенциала частиц золя  $AgI$  (а, б) или  $Sb_2S_3$  (в, г) от количества адсорбированного ПВС (а, б) или ПЭО (в, г). Обозначения те же, что на рис. 3.3

кинетический потенциал снижается сначала медленно, затем наступает более резкое его падение, которое сменяется снова постепенным снижением с последующим выходом во многих случаях на плато. Принимая во внимание, что при адсорбции ПВС на поверхности  $AgI$  и  $Sb_2S_3$  и ПЭО на  $AgI$  снижение  $\zeta$ -потенциала обусловлено смещением плоскости скольжения от ее первоначального положения, легко объяснить медленное снижение  $\zeta$  на начальном участке соответствующей кривой тем, что первые порции полимера, образующие на поверхности тонкий адсорбционный слой, толщина которого соизмерима с толщиной штерновского слоя, не могут привести к существенному снижению электрокинетического потенциала по обсуждаемому механизму. После формирования первого (плотного) слоя дальнейшее накопление высокомолекулярного вещества у поверхности дисперсной фазы происходит за счет удлинения петель и хвостов адсорбированных макромолекул, т.е. утолщения слоя.

Если действие упомянутых двух факторов антиточно и увеличение  $\psi_p$  превалирует в некоторой области концентраций полимера, это проявляется на кривых  $\zeta(c)$  в виде экстремумов. На рис. 3.4 приведена зависимость  $\zeta(c)$  для оксида цинка в водных растворах четырех образцов ПВС [29] с различным содержанием ацетатных групп. В работе [82] обнаружено смещение  $\sigma$  оксида цинка в растворах ПВС-2 ( $M = 56000$ ) к более положительным значениям, что равносильно увеличению  $\Delta\psi_i$  и  $\psi_p$  для положительно заряженной поверхности и должно способствовать увеличению положительного  $\zeta$ -потенциала. Количественно этот эффект, равно как и толщина адсорбционного слоя полимера, зависит от характеристик применяемого образца ПВС. В тех случаях, когда увеличение  $\psi_p$  достаточно велико, на кривых  $\zeta(c)$  в соответствующей области концентраций появляется максимум (рис. 3.4., кривые 2, 3, 4). Из всех изученных в [29] образцов ПВС-12 дает наибольшую адсорбцию и уже при малых концентрациях образует на поверхности толстый адсорбционный слой, что и приводит к резкому уменьшению  $\zeta$  (см. рис. 3.4., кривая 1) и "маскирует" влияние на  $\zeta$  увеличение  $\psi_p$ .

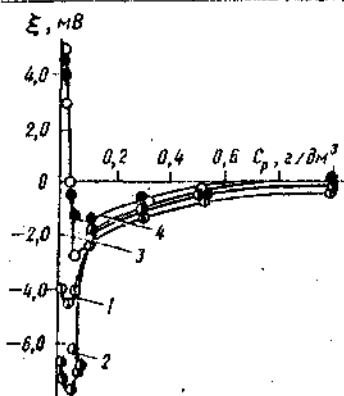


Рис. 3.5. Зависимость электростатического потенциала частиц  $AgI$  от концентрации  $PВС$ :

1 -  $M=1,05 \cdot 10^6$  в воде;  
2 -  $10^{-4}$  KI; 3 -  $5 \cdot 10^{-4}$  M;  
 $AgNO_3$ ; 4 -  $10^{-3}$  M  $AgNO_3$

Аналогичные зависимости  $\zeta(c)$  обнаружены и для системы  $SiO_2$ -ПВС [19], хотя адсорбция ПВС на поверхности этого оксида не влияет на величину  $\sigma$ ; таким образом, наличие на кривых  $\zeta(c)$  экстремумов само по себе не должно рассматриваться как доказательство изменения  $\sigma$ ,  $\Delta\psi_i$  или  $\psi_p$ .

Форма кривых  $\zeta(c)$  существенно зависит от величины и знака заряда поверхности, или, что то же самое, от концентрации ПОИ. На рис. 3.5 приведены кривые  $\zeta(c)$  для осадка йодида серебра в растворах ПЭО с различным содержанием неиндифферентных электролитов [202, 203, 211]. В области небольших концентраций полимера наблюдаются некоторое увеличение  $\zeta$ -потенциала отрицательно заряженной поверхности и резкое снижение  $\zeta$ -потенциала положительного осадка до нуля, перезарядка и увеличение  $\zeta$ -потенциала противоположного знака.

Явление перезарядки положительно заряженной поверхности йодида серебра в растворах ПЭО, наблюдавшееся также авторами [6] при изучении коагуляции электролитами стабилизированных полнокислородом зо-

лей  $AgI$ , объяснено в работах [78, 147, 203] возникновением при адсорбции ПОЗ на частицах йодида серебра значительного по величине адсорбционного скачка потенциала. Как отмечалось выше, при совпадении знаков  $\Delta\varphi$  и  $\Delta\varphi_a$  величина  $\Delta\varphi_i$  должна уменьшаться при условии постоянства  $\Delta\varphi$ . Если  $\Delta\varphi_a$  достаточно велик ( $\Delta\varphi_a > \Delta\varphi_i$ ), то для его компенсации может потребоваться не только изменение  $\Delta\varphi_i$  по абсолютной величине, но и изменение его знака, что проявляется при электрокинетических измерениях в изменении знака  $\zeta$ -потенциала.

Если принять, как и в случае границы раздела ртуть - водный раствор ПОЗ [77], что дипольные звенья цепи полимера ориентированы к гидрофобной поверхности йодида серебра независимо от знака ее заряда своими положительными полюсами, то знак  $\Delta\varphi_a$  совпадает со знаком  $\Delta\varphi$  для положительных и будет противоположен знаку  $\Delta\varphi$  для отрицательных частиц  $AgI$ . Это должно привести к увеличению отрицательных значений  $\Delta\varphi_i$  и  $\psi_p$  и соответственно  $\zeta$ -потенциала, а также к уменьшению и изменению знака положительных  $\Delta\varphi_i$  и  $\zeta$ , что и наблюдается на опыте. При повышении концентрации ПОЗ независимо от знака частиц происходит снижение  $\zeta$ -потенциала в результате формирования на поверхности толстого адсорбционного слоя полимера и смещения плоскости скольжения в глубь раствора.

Как уже отмечалось, для объяснения изменения  $\zeta$ -потенциала гидрофобных поверхностей йодида серебра и сульфида сурьмы в водных растворах ПОЗ и НЭС мы [23, 78, 203, 24] использовали в основном представления об "адсорбционном скачке потенциала", поскольку это единственный фактор, с помощью которого можно обосновать перезарядку поверхности при адсорбции полимера. В то же время изменение величины  $\psi_p$  и соответственно  $\zeta$ -потенциала может быть связано и с конкуренцией дипольных звеньев адсорбирующихся макромолекул и противоионов в плотной части ДЭС. Такая конкуренция, как указывалось в предыдущем разделе, приводит к уменьшению  $\sigma$ , следовательно, может обуславливать уменьшение  $\psi_0$ ,  $\psi_p$  и  $\zeta$ . С другой стороны, снижение плотности зарядов противоионов в плотной части ДЭС может сопровождаться увеличением  $\psi_p$ - и  $\zeta$ -потенциала даже при общем уменьшении  $\sigma$ . Исходя из этих концепций было объяснено влияние добавок спиртов на устойчивость водных дисперсий йодида серебра [204]; однако в работах, посвященных изучению адсорбционных слоев высокомолекулярных соединений, эти представления упоминались лишь вскользь [146].

Хотя большинство авторов используют при анализе результатов электрокинетических измерений представление о неизменности межфазного скачка потенциала при данной активности в растворе ПОИ, были приняты также попытки применения для этой цели модели постоянного

заряда. Изучая  $\zeta$ -потенциал эритроцитов, кварца и латексов в водно-солевых растворах декстрана и полиэтиленгликоля, Брукс [220, 221] наблюдал увеличение  $\zeta$ -потенциала при повышении концентрации полимеров в системе. Он объяснил и количественно обосновал эти данные на основе предположения о том, что эффект исключенного объема, возникающий в пределах ДЭС при адсорбции полимера, приводит к расширению диффузной части ДЭС и увеличению потенциала поверхности при неизменной величине  $\sigma$  [222]. Если смещение плоскости скольжения не слишком велико, то  $\zeta$ -потенциал увеличивается тоже, причем эта плоскость может находиться и внутри адсорбционного слоя полимера [222]. Очевидно, данная модель не универсальна, так как адсорбция неионотенных полимеров может сопровождаться не только увеличением, но и резким снижением  $\zeta$ -потенциала даже при небольших величинах адсорбции, при которых трудно ожидать существенное отодвигание плоскости скольжения. Кроме того, возможны и другие причины увеличения  $\zeta$ -потенциала, хотя эффект исключенного объема, вероятно, также вносит определенный вклад. Теория Брукса критически проанализирована в работе [146].

Специального рассмотрения заслуживает влияние адсорбции полиэлектролитов на электрокинетический потенциал дисперсных частиц. Влияние заряженных макромолекул на  $\zeta$ -потенциал частиц более сложное, чем влияние неионных полимеров. Адсорбция макроионов, помимо смещения плоскости скольжения, обуславливает также изменение заряда частиц, перераспределение зарядов в поверхностном слое в результате перекрытия двойных слоев частицы и полиэлектролита, что может, в свою очередь, привести к вытеснению части противоионов за пределы адсорбционного слоя и уменьшению эффективного заряда адсорбированного полимера вследствие экранирующего действия ионов ДС частицы и др. Экспериментальные данные показывают, что  $\zeta$ -потенциал дисперсных частиц в зависимости от соотношения знаков заряда частицы и полиэлектролита может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Как правило, возрастающие добавки противоположно заряженных полиэлектролитов приводят вначале к резкому снижению электрокинетического потенциала, а затем к перезарядке частиц (рис. 3.6). Такие изменения  $\zeta$ -потенциала наблюдались при добавлении к дисперсиям отрицательно заряженных частиц кварца растворов желатины [86], к дисперсиям йодида серебра и латекса - полистироля-поли-2-метил-5-винилпиридинхлорида (ПМВП) и сополимеров бутилметакрилата с винилпиридином (ВП; БМ) [220, 221], суспензии цинкосульфидного думпифора - полиметакриловой кислоты [44, 45], клеткам *E. coli* - большого числа катионных полиэлектролитов [222], положительному золью *Fe(OH)* - натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы [159] и т.д.

Рис. 3.6. Зависимость электрокинетического потенциала частиц латекса полистирола (а) и золя Иодид серебра (б) от содержания в системе поли-5-метил - винилпиридинхлорида с  $M = 1,4 \cdot 10^5$  (1, 1а) и  $9,3 \cdot 10^5$  (2, 2а)

Сопоставление результатов адсорбционных и электрофоретических измерений свидетельствует о том, что между адсорбцией полиэлектrolита и степенью ее влияния на  $\zeta$ -потенциал частиц имеется корреляция:

чем лучше полимер адсорбируется, тем сильнее одна и та же добавка ВМС уменьшает  $\zeta$ -потенциал [24, 44, 223]. Медленное изменение значений  $\zeta$  соответствует выходу изотерм адсорбции полиэлектrolита на пологий участок (с малым изменением  $\Gamma$  или область адсорбционного насыщения (см.рис. 3.6).

Причиной резкого снижения  $\zeta$ -потенциала с ростом добавок противоположно заряженных полиэлектrolитов служат как снижение эффективного заряда поверхности частиц, так и смещение плоскости скольжения в глубь жидкой фазы. Последний эффект в большей мере проявляется в случае адсорбции полиэлектrolита из растворов солей, когда полимерный клубок гидродинамически непроницаем. Причина перезарядки - накопление сверхэквивалентного - по сравнению с фиксированным зарядом - количества противоионов во внешней оболочке ДС, вносимых адсорбирующимся полиэлектrolитом. Это явление формально сходно с перезарядкой частиц в результате сверхэквивалентной адсорбции многозарядных или поверхностно-активных ионов [156, 224], но не идентично ей.

Влияние одноименно заряженных полиэлектrolитов на электрокинетический потенциал частиц совершенно иное, чем противоположно заряженных. Как видно из рис. 3.7, первые порции добавленного  $Mq$ -КМЦ приводят к не-

большому снижению  $\zeta$  частиц золей  $AgI$  и  $Sb_2S_3$ , тем больше, чем выше молекулярная масса и заряд образца

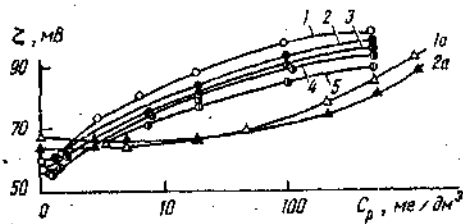
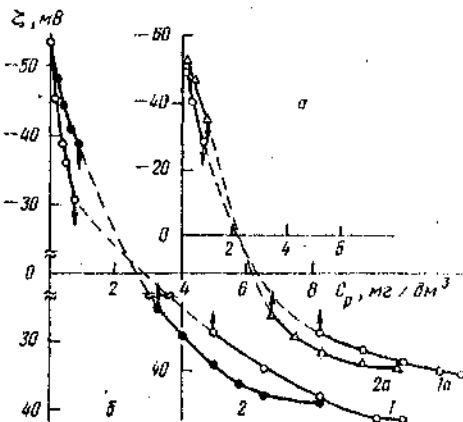


Рис. 3.7. Зависимость электрокинетического потенциала частиц золя  $AgI$  (1-5) и  $Sb_2S_3$  (1а, 2а) от содержания в них КМЦ 800/86 (1, 1а), КМЦ 530/83 (2, 2а), КМЦ 415/85 (3), КМЦ 230/81 (4) и КМЦ 250/156 (5)



[59]. Это обусловлено, по нашему мнению, экранированием части зарядов поверхности при адсорбции макроионов в виде горизонтально лежащих деформированных эллипсоидов вращения. По мере роста адсорбции толщина полимерного слоя увеличивается и становится соизмеримой с толщиной дебаевской атмосферы. Электрические характеристики частиц при этом все в большей мере будут определяться свойствами самого адсорбированного полиэлектролита, что отражается в некотором увеличении  $\zeta$ -потенциала. Значения электрокинетического потенциала частиц йодида серебра и сульфида сурьмы, покрытых  $\text{Na-KMn}$ , оказались близкими, несмотря на различный заряд поверхности исходных частиц [59]. Это также свидетельствует об определяющей роли адсорбированных макроионов в электроповерхностном поведении системы коллоидная частица - полиэлектролит. Обнаруженная на опыте зависимость  $\zeta$  от содержания  $\text{Na-KMn}$  в золе (см. рис. 3.7) отражает как изменение адсорбции ИМС с ростом его концентрации, так и некоторое снижение при этом эффективного заряда макроионов за счет роста ионной силы раствора.

Норде и Ликлема [98, 99] детально изучили электроповерхностные характеристики частиц полистирола в присутствии адсорбированных протеинов - альбуминов человеческой плазмы и рибонуклеазы поджелудочной железы крупного рогатого скота. Показано, что для частиц, покрытых альбумином, влияние заряда поверхности адсорбента на зависимость  $\zeta(\text{pH})$  выражено в меньшей степени, чем для частиц с адсорбированной рибонуклеазой. За исключением очень низких значений pH, величины  $\zeta$ -потенциала протеиносодержащих частиц ниже таковых, соответствующих растворенным молекулам протеина при тех же значениях pH среды. Электрокинетический заряд адсорбированных протеинов оказался значительно меньше их заряда, найденного методом потенциометрического титрования; на основании этих данных была вычислена степень связывания противоионов адсорбированным полиэлектролитом и высказаны соображения о распределении зарядов в адсорбционном слое (подробнее см. [98-100]).

### 3.2.2. Зависимость $\zeta$ -потенциала от величины адсорбции полимера

Выполнение адсорбционных и электрокинетических измерений на одних и тех же объектах позволяет построить зависимость  $\zeta$ -потенциала от величины адсорбции полимера. Для частиц зольей  $\text{AgI}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , покрытых адсорбированным ПВС или ПОЭ, такая зависимость представлена на рис. 3.8. Эти кривые в общем аналогичны зависимости  $\zeta$ -потенциала от количества добавленного полимера (см. рис. 3.3), однако отличаются тем, что по мере роста адсорбции полимера электро-

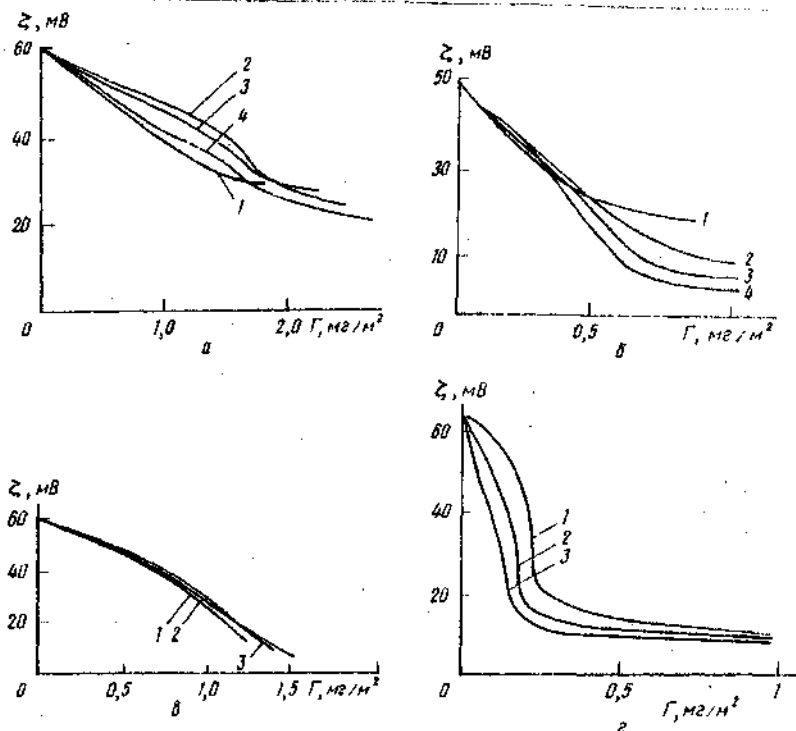


Рис. 3.8. Зависимость электрокинетического потенциала частиц золя  $AgI$  (а, в) или  $Sb_2S_3$  (б, г) от количества адсорбированного ПВС (а, б) или ПЭО (в, г). Обозначения те же, что на рис. 3.3

кинетический потенциал снижается сначала медленно, затем наступает более резкое его падение, которое сменяется снова постепенным снижением с последующим выходом во многих случаях на плато. Принимая во внимание, что при адсорбции ПВС на поверхности  $AgI$  и  $Sb_2S_3$  и ПОО на  $AgI$  снижение  $\zeta$ -потенциала обусловлено смещением плоскости скольжения от ее первоначального положения, легко объяснить медленное снижение  $\zeta$  на начальном участке соответствующей кривой тем, что первые порции полимера, образующие на поверхности тонкий адсорбционный слой, толщина которого соизмерима с толщиной штерновского слоя, не могут привести к существенному снижению электрокинетического потенциала по обсуждаемому механизму. После формирования первого (плотного) слоя дальнейшее накопление высокомолекулярного вещества у поверхности дисперсной фазы происходит за счет удлинения петель и хвостов адсорбированных макромолекул, т.е. утолщения слоя.

Если принять, что расстояние плоскости скольжения от поверхности частицы совпадает с границей полимерной оболочки или, по крайней мере, находится вблизи нее, то наблюдаемое на опыте резкое снижение  $\zeta$  естественно связать с процессом формирования адсорбционного слоя; выход кривых (см. рис. 3.8) на пологий участок (плато) свидетельствует о завершении этого процесса. Более резкое уменьшение  $\zeta$ -потенциала при малых степенях покрытия поверхности осадка сульфида сурьмы полиоксидтиленом [13, 23, 40] связано с описанным выше снижением плотности поверхностного заряда  $S_2, S_3$  при адсорбции ПОЭ. В работе [201] отмечалась также хорошая корреляция зависимостей электрокинетического потенциала кварца в растворах ПОЭ и величины прадельной адсорбции ПОЭ на аэросиле от молекулярной массы этого полимера.

Характер зависимости  $\zeta(\Gamma)$  существенно зависит от жесткости (гибкости) макромолекул в растворе, которая в значительной мере обуславливает структуру адсорбционного слоя ВМС. Как правило, адсорбция клубкообразных полимеров, подвергающихся при переходе на поверхность той или иной степени деформации, обуславливает значительное (на порядок и выше) снижение  $\zeta$ -потенциала в широкой области  $\Gamma$ . Такой эффект наблюдался при адсорбции ПЭС частицами полистирола [116], йодида серебра [12, 14], сульфида сурьмы [13], оксида железа [51] или ПОЭ на поверхности йодида серебра [8], сульфида сурьмы [28, 40], гидроксидов [17] и др.

В противоположность этому в работе [49] показано, что адсорбция жесткоцепной метилцеллюлозы (МЦ) приводит к относительно небольшому — до 50 % от первоначального значения — снижению электрокинетического потенциала частиц аэросила лишь при малых степенях заполнения поверхности; при дальнейшем росте  $\Gamma$  величина  $\zeta$ -потенциала уменьшается слабо или остается неизменной. На основе этих данных авторы предположили, что МЦ адсорбируется на поверхности аэросила в виде плоского монослоя из вытянутых макромолекул, толщина которого не превышает нескольких нанометров.

Таким образом, характер зависимости  $\zeta(\Gamma)$  позволяет высказать соображения о структуре адсорбционных слоев ВМС на поверхности дисперсных частиц.

### 3.2.3. Зависимость $\zeta$ -потенциала от концентрации ПОИ

Влияние концентрации ПОИ на  $\zeta$ -потенциал полимерсодержащих систем изучалось в [12, 36, 140, 146, 225]. Результаты, полученные для системы кварц — водные растворы ПОЭ, представлены на рис. 3.9. Полиоксидтилен существенно снижает  $\zeta$ -потенциал кварца в кислой и

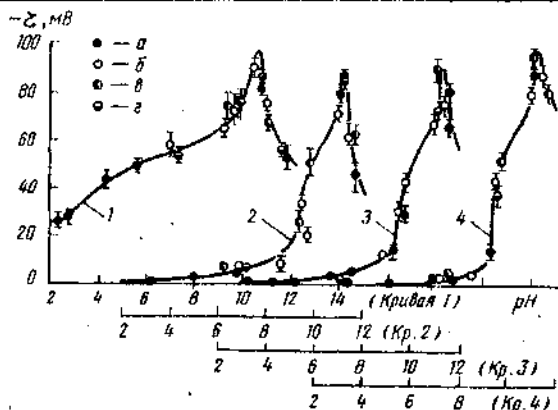


Рис.3.9. Зависимость электрокинетического потенциала кварца от pH среды при концентрации ПЭО в системе 0 (1), 0,1 (2), 0,3 (3) и 0,5 (4) мг/дм³: а - HCl ; б - LiOH ; в - NaOH ; г - KOH

слабощелочной областях pH, причем это снижение при одинаковых pH мало зависит от концентрации полимера, что связано с достижением адсорбционного насыщения поверхности кварца уже при низких концентрациях полимера в растворе. По мере увеличения pH выше 9,5 влияние ПЭО на  $\zeta$ -потенциал уменьшается, что согласуется с данными о снижении адсорбции ПЭО на аморфном кремнеземе с повышением pH. Указанное уменьшение влияния позволяет предположить конкуренцию между ионами  $\text{OH}^-$  и ПЭО за кислые адсорбционные центры на поверхности и сделать определенные выводы о характере связи полимера с поверхностью адсорбента [225]. Эти выводы подтверждаются результатами ИК-спектроскопии [58], свидетельствующими об образовании водородных связей между атомами кислорода цепи ПЭО и недиссоциированными силанольными группами поверхности кремнезема. За счет этой же конкуренции в более щелочную область сдвигаются и значения pH, при которых достигается максимальная величина  $\zeta$ -потенциала. Характерно, что она примерно одинакова для всех кривых и не зависит от присутствия ПЭО. Это, по мнению авторов [225], однозначно свидетельствует о том, что при  $\text{pH} \geq 11$  число свободных недиссоциированных адсорбционных центров настолько мало, что не обеспечивает адсорбцию ПЭО.

В работах [12, 36, 140, 146] измерялась электрофоретическая подвижность частиц золей йодида серебра и функции  $\rho/\eta$  в присутствии поливинилового спирта (рис.3.10). С ростом адсорбции полимера наблюдается смещение изоэлектрической точки (и.э.т.) к более положительным значениям, снижение подвижности в области плато и уменьшение

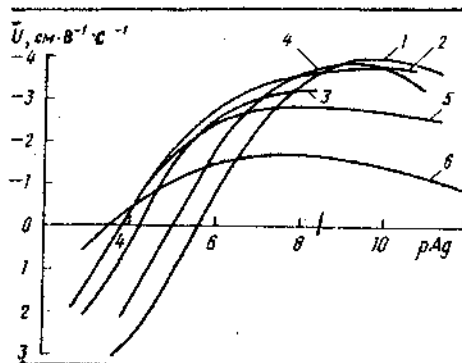


Рис. 3.10. Зависимость электрофоретической подвижности частиц золя  $AgI$  от  $\rho Ag$  в присутствии адсорбированного ПВС-2 с  $M=10,65 \cdot 10^4$  (электролит -  $10^{-3}$  М  $KNO_3$ ): 1 - количество адсорбированного полимера 0; 2 - 0,12; 3 - 0,37; 4 - 0,50; 5 - 0,75; 6 - 1,0 мг/м<sup>2</sup>

наклона кривых и з.т. По мнению авторов [12, 36, 140, 146], смещение и з.т. отражает плотность дипольных молекул

воды из приповерхностного слоя звеньями адсорбированных макромолекул ПВС. Наиболее резкое смещение и з.т. приходится на первые порции адсорбированного полимера, заполняющие в основном плотную, контактирующую с поверхностью частиц часть адсорбционного слоя. Последующие порции полимера адсорбируются преимущественно за счет удлинения петель и хвостов адсорбированных макромолекул, и смещение и з.т. постепенно достигает насыщения. Снижение  $\zeta$ -потенциалов в области "плато" (см. рис. 3.10) и уменьшение наклона кривых в и з.т. объяснено отодвиганием плоскости скольжения в глубь раствора при адсорбции ПВС. Авторы [36, 140, 146] использовали смещение и з.т. и уменьшение наклона кривых для расчета некоторых параметров адсорбционных слоев ПВС на поверхности йодида серебра.

#### 3.2.4. Зависимость $\zeta$ -потенциала от ионной силы раствора

Имеющиеся в литературе сведения о влиянии ионной силы на  $\zeta$ -потенциал частиц полимерсодержащих дисперсий крайне ограничены. Проведенные в этом направлении исследования [24, 29, 74, 226] посвящены фактически изучению влияния добавок индифферентных электролитов на характер зависимости  $\zeta(c)$ . Наблюдаемые при увеличении ионной силы изменения объясняются влиянием добавляемого электролита на термодинамическое качество растворителя, величину адсорбции полимера и структуру адсорбционного и двойного электрического слоев.

В работе [226] показано, что увеличение концентрации  $KSCN$  в золе сульфида сурьмы от  $10^{-3}$  до  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> не изменяет характер зависимости  $\zeta$ -потенциала частиц от содержания добавленного полиэтиленоксида, а приводит лишь к снижению абсолютных значений электрокинетического потенциала. По мнению авторов, с увеличением ионной силы достаточно концентрированных растворов электролитов адсорбционная полимерная оболочка становится все более гидродинамически прони-

паемой. Это приводит к смещению плоскости скольжения в глубь адсорбционного слоя все ближе к твердой поверхности.

### 3.3. Влияние адсорбции полимеров на электропроводность дисперсий

Электрокинетический заряд  $\zeta$  составляет в основном лишь небольшую часть заряда внешней обкладки ДЭС коллоидных частиц. Поверхностный заряд в общем случае компенсирован не только  $\zeta$ , но и противоионами, находящимися в слое Штерна, а при наличии гидродинамически неподвижного пристенного слоя жидкости [227-230] или гелеобразного слоя (как это имеет место на поверхности некоторых оксидов [214-216, 231]) также локализованным в них подвижным зарядом. В работах Фридрихсберга с сотрудниками [224, 232-236] показано, что подвижность ионов в неподвижном пристенном слое жидкости близка к значениям подвижности в объеме. Следовательно, измерения поверхностной проводимости или диэлектрической проницаемости на низких частотах, чувствительные к концентрации ионов во всей диффузной части ДЭС, могут дать сведения о потенциале на границе штерновского слоя  $\phi_s$ . Количественная теория такого подхода с учетом поляризации ДЭС развита С.С. Духиним с сотрудниками [192, 193].

Измерения удельной поверхностной проводимости  $\kappa^s$  и вычисление из этих данных  $\phi_s$  - потенциала в присутствии адсорбированных полимеров представляют интерес с нескольких точек зрения. Во-первых, такие данные существенно дополняют информацию, полученную с помощью электрокинетических измерений о влиянии адсорбции полимеров на структуру ДЭС частиц. Во-вторых, они позволяют подойти к раскрытию механизма стабилизирующего действия высокомолекулярных веществ на коллоидные растворы, устойчивость которых даже при наличии адсорбционного полимерного слоя в определенных условиях может определяться отталкиванием двойных электрических слоев (см. главы 4 и 5). В-третьих, возможности исследования пространственного строения адсорбционного слоя неконных макромолекул значительно возрастают, если параллельно с  $\zeta$  измерять также влияние адсорбции полимеров на  $\kappa^s$ .

Работ, посвященных изучению поверхностной проводимости дисперсных частиц, в литературе мало (их обзор см. в [193]), вопрос же о влиянии адсорбированных макромолекул на  $\kappa^s$  только ставится на повестку дня. Нами [17, 24, 219, 237] изучено влияние адсорбции ПОЗ и ПВС на электропроводность суспензий сферических частиц сульфида сурьмы и полистирольного латекса, а также палочкообразных частиц минералов палыгорскита и гидрослюда. Зависимость относительной электропроводности суспензий  $\bar{\kappa}/\kappa$  ( $\bar{\kappa}$  - электропроводность суспензий;

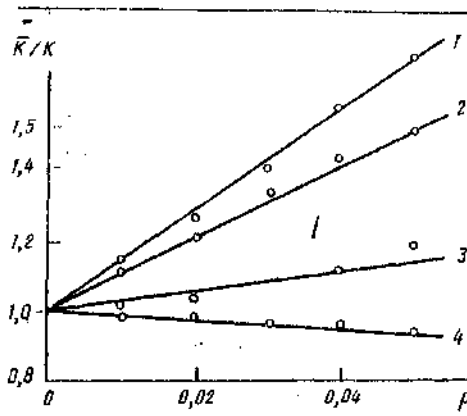


Рис.3.11. Зависимость относительной электропроводности суспензий сульфида сурьмы в растворе  $10^{-3}$  М  $KNO_3$  в присутствии 0 (1), 0,3 (2), 0,6 (3) и 1,0 (4) мг/м<sup>2</sup> адсорбированного ПВС-12 с  $M = 4,1 \cdot 10^4$

$K$  - электропроводность дисперсионной среды) от объемной доли твердой фазы  $\rho$  во всех случаях была линейной с уменьшением угла наклона кривых по мере увеличения концентрации электролита в системе

(рис. 3.11, 3.12). Это объясняется постепенным уменьшением вклада поверхностной проводимости в электропроводность вследствие снятия ДЭС. Зависимость  $\bar{K}/K$  от  $\rho$  для сферических и иглообразных частиц с учетом поляризации ДЭС описывается, согласно С.С.Духину [193], соотношениями:

$$\frac{\bar{K}}{K} = 1 + 3\rho \left[ -\frac{1}{2} + \frac{3}{2} \frac{Rel}{(1+2Rel)} \right] \quad (3.2)$$

и

$$\frac{\bar{K}}{K} = 1 + \rho \left[ -\frac{5}{3} + \frac{2}{3} Rel \left( 1 + \frac{2}{1+2Rel} \right) \right], \quad (3.3)$$

где

$$Rel = \frac{\pi \sigma}{K a} \approx \frac{\exp(\psi_0 - 1)}{\pi a}, \quad (3.4)$$

здесь  $Rel$  - введенный авторами [193,238] критерий, характеризующий вклад поляризации ДЭС в электроповерхност-

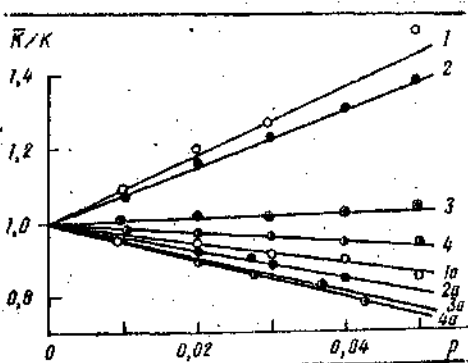


Рис.3.12. Зависимость относительной электропроводности суспензий пальмового масла в растворах  $2 \cdot 10^{-3}$  (1, 1а),  $10^{-3}$  (2, 2а),  $5 \cdot 10^{-4}$  (3, 3а) и  $5 \cdot 10^{-3}$  (4, 4а) моль/дм<sup>3</sup>  $KNO_3$  и в присутствии 1 мг/м<sup>2</sup> адсорбированного ПВС-12 с  $M = 4,1 \cdot 10^4$

Т а б л и ц а 3.2. Влияние адсорбции неионных полимеров на  $\kappa^0$  и  $\kappa^+$  дисперсий палыгорскита в  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{NaN}_3$  [237]

Полимер	$M \cdot 10^{-4}$	$\Gamma, \text{мг/м}^2$	$\kappa^0 \cdot 10^9, \frac{\text{см}^2}{\text{Ом}}$	$\kappa^+, \text{см}^2/\text{Ом} \cdot \text{моль}$
ПВС-2	4,8	0,3	3,0	5,5
ПОЭ	130	0,6	2,8	5,1
ПВС-23	6,4	0,9	2,2	4,0
			0,9	1,7

ные явления;  $a$  — радиус частиц. При высоких концентрациях электролитов, обеспечивающих пренебрежимо малый вклад  $\kappa^0$  в проводимость, на опыте действительно реализуются предельные теоретические отрицательные наклоны кривых  $\bar{K}/K$  от  $\rho$ , соответствующие для сферических частиц —  $3/2$ , а для иглообразных —  $5/3$ .

Адсорбция заряженными частицами неионных полимеров во всех случаях приводит (при неизменной концентрации электролита в системе) к уменьшению наклона кривых  $\bar{K}/K$ , т.е. снижению электропроводности дисперсии, тем более значительному, чем больше адсорбируется единицей поверхности высокомолекулярного вещества (см.рис. 3.11, 3.12). Адсорбированный полимер может даже привести к инверсии знака наклона кривых относительной электропроводности; например, добавление к суспензии латекса или палыгорскита ПВС в количестве  $1 \text{ мг/м}^2$  при содержании в системе  $10^{-5} - 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{NaN}_3$  изменяет наклон кривых  $\bar{K}/K - \rho$  от положительных к отрицательным (см.рис.3.11). Обнаружено также, что адсорбция неионных полимеров приводит к отрицательным значениям углового коэффициента этих прямых, большим по абсолютной величине, чем это соответствует предельному теоретическому значению. Как показали адсорбционные измерения [13, 17, 219], в условиях описанных опытов все введенное в систему высокомолекулярное вещество целиком поглощается дисперсной фазой. Поэтому обнаруженное в опытах уменьшение  $\bar{K}/K$  обусловлено исключительно поверхностными эффектами — снижением сечения для прохождения тока в поверхностном слое (что приводит к снижению  $\kappa^0$ ) и увеличением эффективной толщины частиц вследствие формирования на поверхности адсорбционного слоя достаточной толщины. Оба этих эффекта приводят к уменьшению кривизны  $\bar{K}/K$ , что по теории (см.формулы (3.2) и (3.3)) должно привести к уменьшению наклона кривых, наблюдаемому и экспериментально. При этом необходимо учитывать, что препятствием для движения ионов в адсорбционном слое могут быть не только элементарные звенья макромолекулы, но и несколько слоев воды, прочно связанной с гидрофильными группами полимера и утратившей растворяющую способность. В пользу



этого свидетельствуют, в частности, результаты исследования гидратации ПОЭ и ПЭС методом ЯМР [87, 89].

На основании полученных данных по формулам (3.2) - (3.4) были рассчитаны удельная поверхностная проводимость  $\kappa^{\sigma}$  и подвижность ионов  $\kappa^{+}$  в пределах ДЭС и их изменения в присутствии адсорбированного полимера. Из приведенных в качестве примера данных табл. 3.2 видно, что с ростом адсорбции полимера  $\kappa^{\sigma}$  и  $\kappa^{+}$  в ДЭС постепенно уменьшаются в полном соответствии с высказанными выше качественными соображениями.

Влияние адсорбции макромолекул на поверхностную проводимость дисперсий недавно рассмотрено теоретически С.С.Духиним [239] на основании представлений о том, что структура адсорбционной оболочки подобно структуре геля [240] может быть описана моделью хаотически ориентированных цилиндров, которые являются препятствием для прохождения тока. В [240] показано, что снижение электропроводности геля  $\kappa_g$  по сравнению с электропроводностью электролита  $\kappa$  описывается линейной зависимостью от объемной доли геля (в данном случае - адсорбированных сегментов макромолекулы)  $\rho_p$ :

$$\kappa_g = \kappa(1 - \beta \rho_p). \quad (3.5)$$

Для сильнозаряженных ( $\tilde{\phi}_p \geq 3-4$ , где  $\tilde{\phi}_p = \frac{\psi_p}{kT}$ ) частиц при условии незначительного влияния изменения диэлектрической проницаемости на структуру ДЭС адсорбция  $\rho_p$  сегментов уменьшает поверхностную проводимость в  $\beta$  раз [239]:

$$\beta = \frac{\kappa^{\sigma}(\rho_p)}{\kappa^{\sigma}(0)}. \quad (3.6)$$

Значение  $\beta \rho_p$  может быть найдено из упрощенного соотношения, справедливого при высоких концентрациях электролитов, т.е. когда  $\kappa h \gg 1$  [239]:

$$\beta = (1 - \beta \rho_p)(1 + 3\pi)^{-1}, \quad (3.7)$$

здесь  $\pi$  - безразмерный критерий, характеризующий вклад в  $\kappa^{\sigma}$  переноса зарядов электроосмотическим течением жидкости, который может быть вычислен теоретически [193];  $h$  - толщина адсорбционного полимерного слоя;  $\kappa^{-1}$  - дебаевский радиус).

Таким образом, измерив удельную поверхностную проводимость при наличии адсорбционной полимерной оболочки  $\kappa^{\sigma}(\rho)$  и без таковой  $\kappa^{\sigma}(0)$ , можно вычислить  $\beta \rho_p$ , - далее, как это показано в работе [239], сделать выбор в пользу той или иной зависимости плотности адсорбированных сегментов от расстояния до поверхности.

### 3.4. Определение параметров адсорбционных слоев полимеров по результатам электроповерхностных измерений

Измерение заряда поверхности, электрокинетического потенциала и поверхностной проводимости частиц в присутствии адсорбированных высокомолекулярных соединений позволяет получить информацию о важнейших параметрах адсорбционных слоев полимеров — доле элементарных звеньев, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью  $\rho$ , степени покрытия поверхности адсорбированными звеньями  $\theta$ , эффективной толщине адсорбционного слоя  $h$ . Сопоставление этих параметров с размерами макромолекулярных клубков в растворе и результатами адсорбционных измерений позволяет также высказать определенные соображения о степени деформации макромолекул при адсорбции и о характере распределения плотности сегментов по нормали к поверхности  $\rho(x)$ .

Определение перечисленных характеристик основывается на представлении о том, что существует аналогия между структурой ДЭС и полимерной оболочкой на поверхности [36, 140, 146]. Подобно двойному электрическому слою, который условно делят на плотный (или штерновский) слой, где имеет место специфическое взаимодействие ионов с поверхностью, и диффузный слой (слой Гуи) с экспоненциальным снижением концентрации противоионов по мере удаления от поверхности, адсорбционный полимерный слой может быть разделен на первый (плотный) слой непосредственно контактирующих с поверхностью звеньев и рыхлый слой обращенных в сторону раствора хвостов и петель, в котором плотность звеньев постепенно уменьшается с расстоянием. Характер функции  $\rho(x)$  зависит от многих факторов: количества адсорбированного вещества, энергии адсорбции элементарного звена, качества растворителя, гибкости полимерной цепи и др. Толщина слоя Штерна и плотного слоя адсорбированных звеньев близка (порядка 0,4–0,5 нм). Поэтому результаты исследования слоя Штерна (что возможно в концентрированных растворах электролитов, когда ДЭС сильно сжат) могут дать сведения о параметрах первого, непосредственно связанного с поверхностью, слоя звеньев адсорбированных макромолекул. Измерение характеристик диффузного ионного слоя (разбавленные растворы электролитов) позволяет судить о локализованных за плотным слоем хвостах и петлях, толщине адсорбционного слоя.

Определение  $\theta$ . Степень покрытия поверхности адсорбированными звеньями может быть рассчитана, как показано в работах [12, 36, 70, 140, 146], на основании данных о смещении т.н.з. в результате адсорбции высокомолекулярного вещества. Первый метод был первоначально раз-

нит для случая адсорбции органических молекул на ртутном электроде и основывается на том, что в отсутствие специфической адсорбции ионов смещение т.н.э. пропорционально числу адсорбированных молекул на единицу площади [195]:

$$\Delta_{\text{т.н.э.}} = \text{const} \cdot n_d \cdot \quad (3.8)$$

Возникновение  $\Delta_{\text{т.н.э.}}$  в данном случае объясняется вытеснением диполей воды из поверхностного слоя адсорбирующимися молекулами поверхностно-активного вещества. Перенос этих представлений на случай адсорбции высокомолекулярных соединений наталкивается на ряд трудностей, которые были детально проанализированы Ликлема с сотрудниками [36, 140, 146] на примере системы йодид серебра – раствор поливинилового спирта. Первое затруднение обусловлено тем, что методы термодинамики поверхностных явлений, используемые для анализа ДЭС в присутствии органических веществ, применимы только к обратимым адсорбционным процессам. Между тем адсорбция полимеров необратима по отношению к изменению их концентрации в растворе. Однако она может быть обратимой по отношению к изменению концентрации потенциалопределяющих ионов; кроме того, требование обратимости касается только небольшой части общего количества адсорбированных звеньев макромолекул (непосредственно контактирующих с поверхностью звеньев), которая и проявляется при измерении заряда поверхности. Второе затруднение обусловлено отмеченным выше различием в размерах поверхности, доступной для макромолекул и для потенциалопределяющих ионов. Поэтому для расчета  $\theta$  используют обычно величину "усредненного" заряда  $\bar{\sigma}_0$  (см. выражение (3.1)).

Согласно Фрумкин [241], заряд поверхности, частично покрытой поверхностно-активными молекулами  $\sigma(\theta)$ , может быть представлен в виде линейной комбинации заряда непокрытой поверхности  $\sigma_0$  и заряда при условии ее полного (100 %-го) покрытия адсорбатом  $\sigma(\theta=1)$ :

$$\sigma(\theta) = (1-\theta)\sigma_0 + \theta\sigma(\theta=1). \quad (3.9)$$

Это соотношение было использовано в работах [12, 36, 140, 146] для расчета  $\theta$  поверхности йодида серебра с адсорбированным ПВС  $[-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH}]_n$  с учетом того, что адсорбция непосредственно связанных с поверхностью звеньев является обратной функцией  $\rho_{\text{Ag}}$ . Штерновский слой в данном случае можно рассматривать как состоящий из  $\theta/2 \text{ CH}_2$ -групп,  $\theta/2 \text{ CHOH}$ -групп и  $(1-\theta)$  пустот. Здесь  $\sigma(\theta)$  (фактически  $\bar{\sigma}_0$ ) и  $\sigma_0$  – измеряемые на опыте плотности поверхностного заряда в присутствии адсорбированного ПВС и в его отсутствие, а  $\sigma(\theta=1)$  находит косвенным путем, исходя из тех соображений, что штерновский

слой при максимальном покрытии поверхности ПВС можно рассматривать как гипотетический слой, покрытый на 50%  $\text{CH}_3$ -группами (как в случае бутанола) и на 50%  $\text{CHON}$ -группами (как в случае этиленгликоля). Таким образом, при данном  $\theta$

$$\sigma_{\text{ПВС}} = (1-\theta)\sigma_0 + \frac{1}{2}\theta[\sigma(\theta=1)_{\text{БУОН}} + \sigma(\theta=1)_{\text{ЭГ}}] \quad (3.10)$$

или для смещения точки нулевого заряда

$$\Delta_{\text{т.н.з.ПВС}} = \frac{1}{2}\theta[\Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta=1)_{\text{БУОН}} + \Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta=1)_{\text{ЭГ}}] \quad (3.11)$$

Степень покрытия поверхности в первом (плотном) слое звеньев составляет  $\theta = n_{\text{д}}(\theta)/n_{\text{д}}(\theta=1)$ , или с учетом выражения (3.11) [70]:

$$\theta = \frac{\Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta)_{\text{ПВС}}}{\Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta=1)_{\text{ПВС}}} = \frac{2\Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta)_{\text{ПВС}}}{\Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta=1)_{\text{БУОН}} + \Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta=1)_{\text{ЭГ}}}, \quad (3.12)$$

где  $n_{\text{д}}$  — число адсорбированных единиц поверхности звеньев.

Авторы [12, 36, 70, 140] рассчитали  $\theta$  для системы  $\text{AgI}$  — ПВС на основании имеющихся в литературе данных о смещении т.н.з. йодида серебра при адсорбции бутанола и этиленгликоля [195, 210] и измеренных значений  $\Delta_{\text{т.н.з.}}(\theta)$  ПВС. Оказалось, что максимальное значение  $\theta$  составляет 0,85, т.е. даже при полном покрытии поверхности  $\text{AgI}$  поливиниловым спиртом 15% слоя Штерна оказывается для полимера "пустым".

Как показано [36, 140, 146], величины  $\theta$  можно вычислить на основании электрофоретических данных по изменению изоэлектрической точки частиц в присутствии адсорбированного полимера. Преимущество указанного метода заключается в том, что и.э.т. может быть измерена с большей точностью, чем т.н.з. Кроме того, измерения и.э.т. можно проводить на частицах золя, поверхность которых в отличие от суспензий, на которых измеряют  $\sigma$ , полностью доступна для адсорбирующихся макромолекул.

Как отмечалось, при адсорбции ПВС на поверхности  $\text{AgI}$  наиболее сильно смещают и.э.т. первые порции полимера, затем смещение и.э.т. достигает насыщения. Это позволило авторам [36, 146] рассчитать  $\theta$  из соотношения

$$\theta = \frac{\Delta_{\text{и.э.т.}}(\theta)}{\Delta_{\text{и.э.т.}}(\theta=1)} \theta_{\text{max}}, \quad (3.13)$$

где  $\theta_{\text{max}} = 0,85$ .

Как видно из рис.3.13, с увеличением адсорбции ПВС заполнение поверхности йодида серебра звеньями макромолекул быстро возрастает до  $\sim 0,7$  мг/м<sup>2</sup>, что свидетельствует о том, что основная часть полимера адсорбируется в виде плоского

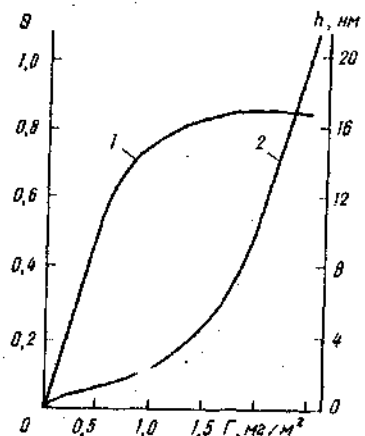


Рис.3.13. Зависимость степени покрытия поверхности частиц  $\text{AgI}$  полимером  $\theta$  (1) и толщины адсорбционного слоя на них  $h$  (2) от величины адсорбции ПВС

слоя с большим числом контактов с поверхностью. Дальнейшая адсорбция сопровождается медленным ростом  $\theta$ ; здесь избыток полимера накапливается в виде хвостов и петель. Определение  $\theta$  по результатам измерения  $\Delta\epsilon_{\text{H.N.}}$  и  $\Delta n_{\text{H.N.}}$  дает близкие значения. Существенно, что степень покрытия поверхности определяется в основном величиной адсорбции ПВС и незначительно зависит от молекулярной массы и содержания ацетатных групп в молекуле.

Определение  $\nu$ . Исходя из данных о степени покрытия поверхности полимером при различных величинах адсорбции  $\Gamma$  можно вычислить также важный параметр адсорбционного слоя — доли элементарных звеньев макромолекулы, непосредственно контактирующих с поверхностью  $\nu$  [140]:

$$\nu = \left[ \frac{M_{36}}{N_A \cdot a_0} \right] \frac{\theta}{\Gamma}, \quad (3.14)$$

где  $\Gamma$  — величина адсорбции, мг/м<sup>2</sup>;  $N_A$  — число Авогадро;  $M_{36}$  — молекулярная масса элементарного звена;  $a_0$  — посадочная площадка звена, нм<sup>2</sup>. Последняя величина может быть вычислена исходя из плотности сухого полимера и его молекулярной массы как площадь проекции эффективной гидродинамической сферы. Можно предполагать [8, 14, 23, 28, 94], что элементарные звенья водорастворимых полимеров адсорбируются со своей прочно связанной гидратационной сферой, составляющей, например, для поливинилового спирта и полиэтиленоксида 2 молекулы воды/звено [87, 88]. Поэтому при вычислении  $a_0$  необходимо принять во внимание и координационно связанную воду. Найденные с учетом этого факта  $a_0$  для  $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_2 - \text{CHON}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  составляют 0,30 и 0,28 нм<sup>2</sup> соответственно. Зависимость  $\nu(\Gamma)$ , вычисленная по уравнению (3.14) для адсорбции поливинилового спирта на йодида се-

ребра, показана на рис.3.13. Видно, что даже при малых степенях покрытия поверхности высокомолекулярным веществом  $\gamma$  не превышает 0,4-0,5, а с ростом адсорбции полимера доля связанных с поверхностью звеньев уменьшается, что хорошо согласуется с результатами других измерений [1, 106, 242, 243].

Т а б л и ц а 3.3. Параметры адсорбционного слоя ПОЭ на поверхности сульфида сурьмы [147]

Молекулярная масса образца	$\Gamma$ ПОЭ, мг/м <sup>2</sup>	$\Delta\sigma$ , мкКл/см <sup>2</sup>	Число звеньев, контактирующих с поверхностью		$\gamma$ , % на молекулу полимера
			на 1 см <sup>2</sup> x 10 <sup>-13</sup>	на молекулу ПОЭ	
6 · 10 <sup>3</sup>	0,	-	-	-	-
	0,08	0,59	4,04	40,4	29,6
	0,23	1,16	7,95	26,5	19,4
	-	1,35	9,25	-	-
	0,53	1,35	9,25	12,5	9,1
1,3 · 10 <sup>6</sup>	0,	-	-	-	-
	0,08	0,7	4,8	1,01 · 10 <sup>4</sup>	35,0
	0,23	1,06	7,25	5,06 · 10 <sup>4</sup>	17,7
	0,59	1,06	7,25	2,00 · 10 <sup>3</sup>	7,0
	0,71	1,06	7,25	1,67 · 10 <sup>3</sup>	5,9

Авторы [147, 213] находили  $\gamma$  из данных о числе контактов адсорбированной макромолекулярной цепи с поверхностью, вычисленном на основании  $\Delta\sigma$ , поверхности частиц сульфида сурьмы или азросила при адсорбции полиэтиленоксида.

Как отмечалось в 3.1, суммарный скачок потенциала между фазами состоит из ионной и дипольной составляющих [156]. В основе предложенного в [147, 213] метода лежит представление о том, что при умеренных значениях ионной силы растворов основная доля скачка потенциала приходится на плотную часть ДЭС, толщина которой соизмерима с длиной элементарного звена ПОЭ (0,4-0,5 нм). Тогда при незначительном изменении емкости ДЭС в присутствии полимера условие постоянства поверхностного потенциала может быть заменено условием постоянства поверхностного заряда  $\sigma = \sigma_i + \sigma_d = const$ , где  $\sigma_i$  - ионная составляющая поверхностного заряда;  $\sigma_d$  - суммарный заряд ориентированных по нормали к поверхности концов адсорбированных диполей. Приравнявая измеренный на опыте  $\Delta\sigma_i$  величине  $\sigma_d$ , можно рассчитать число концов диполей  $n$ , ориентированных в адсорбционном слое полимера, из соотношения  $\Delta\sigma_i = \sigma_d = Dn/l$ , где  $D$  - дипольный момент звена в дебаях;  $l$  - плечо диполя.

Из приведенных данных в табл.3.3 видно, что при данной величине адсорбции ПОЭ число контактов полимера с поверхностью  $Sb_2S_3$  не

зависит от молекулярной массы; с увеличением степени заполнения адсорбционного слоя доля контактирующих с поверхностью звеньев на одну адсорбционную молекулу уменьшается; доля звеньев, непосредственно связанных с поверхностью, даже при малых  $\Gamma$ , составляет не более 1/3 общего числа адсорбированных звеньев, что хорошо согласуется с литературными данными для других систем полимер - твердое тело [1, 106, 242-244].

Расчет  $\Gamma_n$ . На основании данных о посадочной площадке элементарного звена  $a_0$  и с учетом степени покрытия поверхности  $\theta$  легко рассчитать количество полимера, находящегося в непосредственном контакте с поверхностью, т.е. в первой (плотной) части адсорбционного слоя  $\Gamma_1$ . Тогда по разности между суммарным адсорбированным количеством  $\Gamma$  и  $\Gamma_1$  можно найти количество полимера, находящегося на поверхности в виде петель и хвостов  $\Gamma_n$ . Изменение  $\Gamma_n$  по мере увеличения адсорбции ПВС на пластинах  $AgI$ , по данным [140], показано на рис. 3.13.

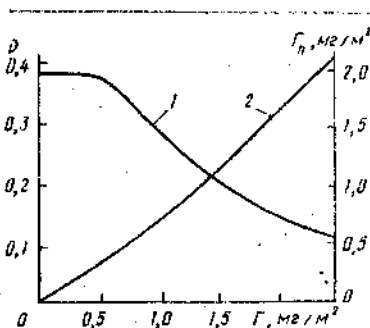
Определение толщины адсорбционного слоя  $h$ . Адсорбция высокомолекулярных соединений обуславливает в основном снижение электрокинетического потенциала частиц. Если адсорбированный полимер не изменяет заряд поверхности частиц или изменяет незначительно [23, 24, 78, 213], то естественно предположить, что наблюдающееся на опыте снижение  $\zeta$  определено в первую очередь смещением плоскости скольжения вглубь жидкой фазы в результате формирования на поверхности адсорбционных слоев возрастающей толщины. В том случае, если даже адсорбция высокомолекулярного соединения и приводит к изменению  $\sigma$ , то это наблюдается обычно при малых степенях заполнения поверхности и при вычислении  $\zeta$ -потенциала можно учесть этот эффект.

Толщина слоя может быть вычислена исходя из зависимостей  $\zeta(\Gamma)$ , которые строят на основании сопоставления выполненных на одном и том же объекте адсорбционных и электрокинетических измерений. Метод основан на расчете смещения плоскости скольжения, которое отождествляется с эффективной толщиной полимерной оболочки, относительно границы слоя Штерна. При этом допускается, что адсорбированный полимер не изменяет распределения потенциала в ДЭС и что полимерная оболочка является гидродинамически непроницаемой. Тогда для каждого измеренного значения  $\zeta$  можно вычислить координаты плоскости скольжения из равновесного распределения потенциала в окрестности частиц согласно известной формуле теории диффузного ДЭС [156]:

$$th\left(\frac{ze\zeta}{4kT}\right) = th\left(\frac{ze\phi_0}{4kT}\right) \exp(-\alpha x); \quad h = x + \delta, \quad (3.15)$$

где  $\lambda^{-1}$  - величина дебаевского радиуса экранирования;  $\chi$  - валентность противоионов;  $e$  - элементарный заряд;  $kT$  - произведение константы Больцмана на абсолютную температуру;  $\delta$  - толщина слоя Штерна;  $x$  - расстояние от плоскости скольжения до границы слоя Штерна; в качестве  $\psi_d$ -потенциала берется обычно потенциал  $\zeta$ -потенциала в отсутствие полимера ( $\zeta_0$ ). Описанный метод был использован для расчета  $\delta$  при адсорбции полиоксипропилена, поливинилового спирта и метилцеллюлозы на частицах йодида серебра, сульфида сурьмы [3, 12-14, 15, 23, 40, 70, 140] и ряда окислов [49-52], а также ПВС и ПЭО на поверхности частиц латекса полистирола [116, 219], гидрослады [17] и др.

Полученные результаты показывают, что с увеличением адсорбции высокомолекулярного вещества толщины адсорбционных слоев возрастают, достигая десятков нанометров (рис. 3.14). Сопоставление результатов определения  $\delta$  ПЭО, ПВС, МЦ на гидрофобных поверхностях йодида серебра и сульфида сурьмы показывает, что степень влияния  $M$  на толщину адсорбционного слоя усиливается в



ряду: полиэтиленоксид < поливиниловый спирт < метилцеллюлоза [8, 12-15, 23, 24, 36, 38, 116]. Это свидетельствует об ослабевающей деформации полимерного клубка при переходе на поверхность, обусловленной усилением жесткости макромолекулярной цепи в этой последовательности. В работах [8, 23, 24, 40] показано, что при данной величине адсорбции толщина слоя ПЭО несущественно зависит от молекулярной массы образца. Это эквивалентно утверждению, что средняя длина адсорбированных петель и хвостов так же мало зависит от степени полимеризации данного КМС.

Следует отметить, что слабая зависимость  $\delta$  от  $M$  отмечена не только для гибкоцепных полимеров. Исследуя влияние адсорбции жесткоцепной метилцеллюлозы на  $\zeta$ -потенциал частиц аэросила, авторы [49] пришли к выводу, что зависимости  $\zeta(\Gamma)$  и  $\delta(\Gamma)$  не зависят от молекулярной массы МЦ; это связывается с формированием на данной поверхности плоского монослоя из вытянутых макромолекул. По-видимому, различное изменение толщин адсорбционных слоев с ростом молекулярной массы МЦ на гидрофобных и гидрофильных поверхностях обуслов-



лено различной природой адсорбционной связи и структуры адсорбционных полимерных слоев в этих случаях.

Найденные значения "электрофоретических" толщин адсорбционных слоев неионных полимеров с точностью до 20-50 % совпадают с определенными другими методами: для ПВС на йодиде серебра - вискозиметрическим методом [12, 707], для ПЭО на этой же поверхности - с помощью электронной микроскопии [2457], для ПВС на частицах латекса - методами измерения объема осадков, ультрацентрифугирования и диффузии [116].

Описанный метод определения  $h$  был подвергнут критике в работе [146] по следующим соображениям. Во-первых, вычисление  $\zeta$ -потенциала из данных электрофоретической подвижности затруднено из-за поляризации двойного слоя. Во-вторых, истинная величина потенциала границы слоя Штерна обычно неизвестна, а использование вместо нее  $\zeta_0$  является приближением.

Как отмечается [24, 116, 2267], необходимо учитывать также, что выражение (3.15) дает распределение потенциала в плоском двойном слое, и его применение корректно лишь для условия  $\kappa a \gg 1$ . Кроме того, следует принимать во внимание и то, что при высоких концентрациях электролита в растворе условие гидродинамической непроницаемости адсорбционного полимерного слоя может нарушаться [2267]. Нами [2267] на примере адсорбции ПОЭ на мелких ( $a = 11$  нм) частицах сульфида сурьмы детально проанализировано влияние различных осложняющих факторов - поляризации ДЭС, кривизны поверхности, наличия электролитов в системе - на результаты расчета толщины адсорбционного слоя из электрофоретических данных. Показано, что при значениях  $\kappa a$  и  $Re\zeta$  (критерий  $Re\zeta = \exp(\tilde{\phi}_D/2-1)/\kappa a$ ) характеризует вклад в электроповерхностные явления поляризации ДЭС, им можно пренебречь при  $Re\zeta \ll 1$  [193, 2367], составляющих соответственно 1:3 и 2, т.е. когда учет поляризации ДЭС необходим, толщины адсорбционных слоев ПОЭ на сульфиде сурьмы, найденные по значениям  $\zeta$ , вычисленным с учетом  $(\zeta_N)^1$  и без учета поляризации  $(\zeta_{sm})$  ДЭС, отличаются не более чем на 10 %. Такое небольшое отличие  $h$  при существенной разнице в величинах электрокинетического потенциала ( $\zeta_N \approx 2\zeta_{sm}$ ) обусловлено тем, что, во-первых, расстояние плоскости скольжения от поверхности входит в показатель экспоненты формулы (3.15), т.е. толщина слоя мало чувствительна к величине.  $\zeta$ -потенциала, во-вторых, тем, что  $h$  зависит не от абсолютных значений  $\zeta$ , а от соотношения их гиперболических тангенсов. Более существенна ошибка в определении  $h$

<sup>1</sup>  $\zeta_N$  вычисляли по таблицам Вирсема [2477].

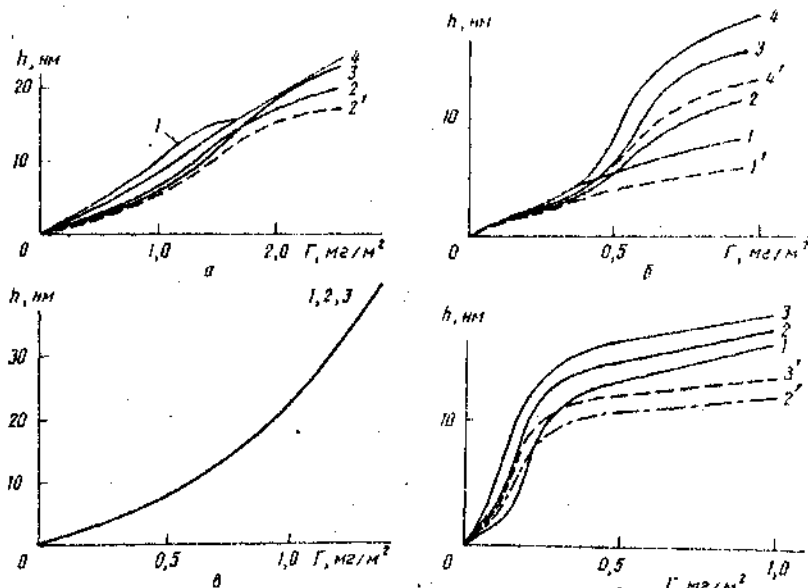


Рис.3.15. Зависимость толщины полимерной оболочки на поверхности частиц золя  $AgI$  (а, б) и  $Sb_2S_3$  (в, г) от количества адсорбированного ПВС (а, б) или ДЗО (в, г), вычисленные из электрофоретических данных для плоского (сплошные линии) и сферического (штриховые линии) ДС. (Обозначения те же, что на рис.3.3)

связана с учетом кривизны поверхности: значения  $h$ , вычисленные по формулам для сферического ДС, обычно меньше величин толщины, рассчитанных для плоской поверхности [24, 229] (рис.3.15). На основе результатов, полученных в работе [246], при условии  $\kappa h < 1$ , учитывая первую поправку на кривизну поверхности для сферических частиц, можно получить выражение [229]:

$$\kappa h = \left[ \left\{ \frac{th \left( \frac{\kappa \epsilon \zeta_0}{4kT} \right)}{th \left( \frac{\kappa \epsilon \zeta}{4kT} \right)} \right\} - 1 \right] \times \left[ 1 - \left\{ 1 / \kappa a c h^2 \left( \frac{\kappa \epsilon \zeta_0}{4kT} \right) \frac{th \left( \kappa \epsilon \zeta_0 / 4kT \right)}{th \left( \kappa \epsilon \zeta / 4kT \right)} \right\} \right]. \quad (3.16)$$

Из выражения следует, что ошибка в определении  $h$  без введения поправки на кривизну возрастает с уменьшением  $\zeta$  и  $\kappa a$ . Если при  $\kappa a = 5$  и  $\zeta_0 = 100$  мВ погрешность составляет 2-3%, то уже при

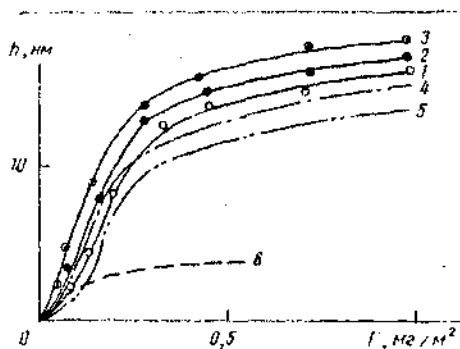
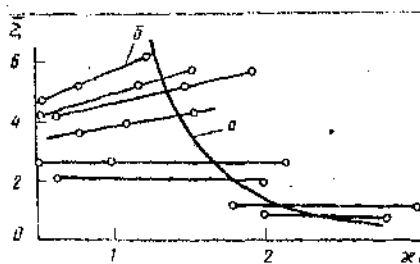


Рис.3.16. Зависимость толщины адсорбционного слоя ПЭО с  $M = 2,37 \cdot 10^5$  (1),  $1,3 \cdot 10^6$  (2,4-6) и  $2,6 \cdot 10^6$  (3) от величины адсорбции полимера на частицах  $Sb_2S_3$ : 1-3 вычислены без учета точки на них - с учетом поляризации ДЭС; 4 - вычислены с помощью предложенного автором графического метода; 5 - при десорбции 20 % ПЭО; 6 - при наличии в золе 0,4 М  $KCl$

выражение, из которого была получена формула (3.16), вносит ошибку более 10 % [246]. В общем случае, когда учитывается и кривизна поверхности, и концентрационная поляризация ДЭС, используя формулы (3.15) при  $\zeta$ -потенциалах, определенных по Смолуховскому при  $\kappa a \leq 1$ , может привести к существенному искажению результатов. Так, сравнение величины  $h$ , вычисленных по формуле (3.15), со значениями толщины, определенными с использованием результатов работы [248] для значений  $\zeta_0$ , равных 50, 100 и 150 мВ, показывает различие: 49, 73 и 65 % [229].

В работе [229] обнаружено также, что при вычислениях  $h$  необходимо учитывать увеличение эффективного радиуса частиц за счет адсорбции полимера, т.е. правильно пользоваться величиной  $\kappa(a+h)$ , а не  $\kappa a$ , в то время как параметр  $h$  сам подлежит определению. Для этого необходимо решать систему уравнений, одно из которых определяет зависимость равновесного потенциала от расстояния до поверхности частицы с известным потенциалом  $\zeta_0$ , второе получается из зависимости экспериментально определенной электрофоретической подвижности от  $\zeta$ -потенциала и соответствующей ему величины  $\kappa r = \kappa(a+h)$ . Аналитическое решение такой задачи, даже с применением ЭИМ, довольно трудоемко, поэтому был предложен графический метод ее решения [229].



Суть его в следующем. С использованием численных данных [249] строится зависимость  $\xi/(1/\kappa r)$  для фиксированных

Рис.3.17. Зависимость безразмерного электрокинетического потенциала частиц  $Sb_2S_3$  с адсорбированным ПЭО от параметра  $\kappa(a+h)$  при  $\zeta_0 = 6$  (а) и для фиксированных  $\zeta_0$  (б)

рованного значения  $\kappa a$  ( $= 1,32$ ) и  $\xi_0$  ( $= 6$  для системы  $Sb_2S_3$ -ПЭО). Затем на производный от него график  $\xi(\kappa r)_{\xi_0=6}$  наносятся кривые зависимости  $\xi(\kappa r)_{\kappa=const}$  для каждой из измеренных на опыте величин электрофоретической подвижности  $\tilde{\mu}$  (рис.3.16). Для построения  $\tilde{\mu}(\kappa r)_{\kappa=const}$  мы воспользовались графической зависимостью, приведенной в [247, 250] (рис.3.17). Абсцисса и ордината точек пересечения указанных кривых (см.рис.3.16) для определенного  $\tilde{\mu}$  дают искомые величины  $\kappa r$  и  $\xi^2$  для каждой исследованной системы. Зная  $\kappa r_0 = \kappa a$ , рассчитываем толщины адсорбционных слоев при заданной величине адсорбции (см.рис.3.15, кривая 4). Итоговые зависимости  $\xi$ -потенциала и  $h$  от электрофоретической подвижности частиц представлены на рис.3.18. По этим данным можно найти величины  $\xi$  и  $h$  при адсорбции ПЭО любой  $M$  на поверхности  $Sb_2S_3$  при условии  $\xi_0 = 6$  и  $\kappa^{-1} = const$ .

Полученные таким методом значения толщины адсорбционных слоев будут наиболее корректными, поскольку учитываются поляризация ДЭС, кривизна поверхности и изменение эффективного радиуса частиц при их покрытии утолщающимися адсорбционными слоями полимера. В работе [229] показано (см.рис.3.15), что толщины слоев ПОЭ на частицах

$Sb_2S_3$ , вычисленные из  $\xi$ -потенциала в относительно концентрированных растворах электролитов (более  $10^{-2}$  М), оказываются неправдоподобно малыми ( $\leq 3$  нм). Это может быть объяснено возрастанием проницаемости

адсорбционной оболочки с повышением ионной силы раствора. В таком случае граница скольжения, по которой судим о  $h$ , будет проходить внутри данного слоя и все более смещаться к поверхности дисперсной фазы. В этих условиях определение  $h$  из электрофоретических данных на основе изложенных выше простых представлений некорректно. Новое возможности для расчета  $h$  в случае проницаемых адсорбционных слоев открывает теория, развитая в работе [239].

В связи с отмеченными выше ограничениями и трудностями вычисления толщины адсорбционного полимерного слоя из данных об уменьшении

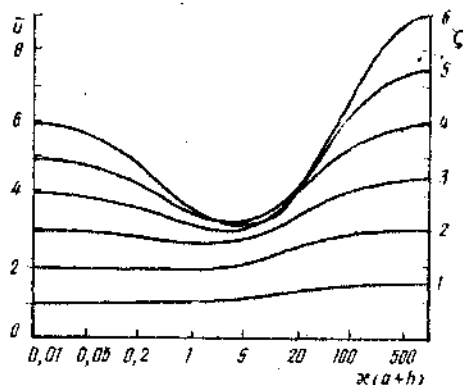


Рис.3.18. Зависимость безразмерных величин электрофоретической подвижности и  $\xi$ -потенциала частиц от значения параметра  $\kappa(a+h)$  [229]

$\zeta$ -потенциала, Ликлема [146] предложил рассчитывать  $n$  на частицах  $AgI$  по наклону экспериментальной кривой изменения  $\zeta$  в функции  $pAg$  в н.э.т. или вблизи нее. В основе этого метода лежит тот факт, что этот наклон уменьшается с ростом  $h$ . Для плоского ДЭС в растворе I - I-зарядного электролита авторы [140, 146] обосновали уравнение

$$\left( \frac{d\zeta}{dp Ag} \right)_{\sigma \rightarrow 0} = 58,16 \frac{sch^2(e\phi_0/4kT)}{sch^2(e\zeta/4kT)} \cdot \frac{C}{C_d} \exp(-\pi h), \quad (3.17)$$

а для сферического ДЭС с использованием приближения Дебая - Хюккеля -

$$\left( \frac{d\zeta}{dp Ag} \right)_{\sigma \rightarrow 0} = 58,16 \frac{C \exp(-\pi h)}{C_d (\alpha + h)}, \quad (3.18)$$

где  $C$  - уммарная емкость ДЭС, которая может быть найдена из потенциометрических данных;  $C_d$  - емкость диффузного ионного слоя, которая может быть определена теоретически из выражения  $1/C = 1/C_m + 1/C_d$  при условии малости потенциала поверхности и концентрации электролита ( $C_m$  - емкость молекулярного конденсатора, составляющая обычно  $20 \text{ мкФ/см}^2$ ). Значение  $\phi_0$  в уравнении (3.17) рассчитывается из данных о величине  $\sigma$ , которая определяется титрованием. Таким образом, неизвестной в уравнениях (3.17) и (3.18) является только величина  $h$ . Рассчитанное таким путем изменение толщины полимерной оболочки при адсорбции ПВС на частицах йодида серебра представлено на рис.3.13. Найденные значения толщины несколько меньше таковых, полученных методом вискозиметрии для той же системы или значений толщины ПВС на частицах латексов, измеренных гидродинамическими методами [12, 70, 116]. Однако ход зависимости  $h(r)$  и абсолютные значения толщин близки к найденным на основании данных об уменьшении  $\zeta$ -потенциала, как было описано выше.

Найденный нами [17, 219, 237, 251] эффект снижения относительной электропроводности дисперсий с полимерной оболочкой до значений, меньших, чем теоретически предсказанное, позволяет предложить новый метод оценки толщины адсорбционного слоя. Он основан на том, что появление "сверхтеоретического" наклона прямых  $\bar{K}/K(p)$  при адсорбции полимера связывается с увеличением объемной доли частиц за счет формирования на поверхности адсорбционных слоев с иммобилизованной внутри них водой. Разность  $\Delta p$ , которая соответствует точкам пересечения прямой, параллельной оси абсцисс, с прямыми  $\bar{K}/K(B)$  для суспензий с добавкой МЭ и без такой добавки, определяет увеличение

объемной доли частиц вследствие адсорбции полимера. По этой разности из соответствующих ей объемов легко вычислить  $h$ . Отметим, что, например, в случае адсорбции ПВС на частицах палиторскита или желатины в м.э.т. на частицах полистирола значение  $h$  оказалось весьма правдоподобным ( $\approx 15$  нм) [251].

Располагая данными о толщине адсорбционных полимерных слоев при различных величинах адсорбции и о параметрах макромолекулярных клубков в растворе, найденных вискозиметрическими или оптическими методами (по светорассеянию), можно определить вероятную модель адсорбции неионных полимеров на поверхности коллоидных частиц. Такие расчеты, проведенные для случая адсорбции ПВС и ПЭО и МП на частицах йодида серебра и сульфида сурьмы [8, 13-15, 28], адсорбции ПЭО на поверхности гидрослюда [17] и ПВС на поверхности некоторых окислов [29, 50-52], позволили отбросить для данных систем модель адсорбционного слоя в виде плоско расположенных на поверхности звеньев, в виде одинаковых (равновеликих) петель с регулярным чередованием связанных с поверхностью звеньев вдоль цепи макромолекулы, а также в виде недеформированных статистически свернутых клубков. Оказалось, что рассчитанные значения  $h$  заметно меньше удвоенного радиуса инерции полимерного клубка в растворе  $2\langle s^2 \rangle^{1/2}$  или удвоенного радиуса эквивалентной гидродинамической сферы  $2R_h$ . Например, для ПЭО с молекулярной массой  $2,3 \cdot 10^5$  на сульфиде сурьмы  $h$  при  $\Gamma = 1,0 \text{ мг/м}^2$  составляет 20 нм, тогда как  $2\langle s^2 \rangle^{1/2} \approx 50$  нм, причем с ростом молекулярной массы различия между  $h$  и  $2\langle s^2 \rangle^{1/2}$  сильно увеличиваются [23, 24]. Эти данные свидетельствуют о заметной деформации макромолекулярных клубков ПЭО и ПВС на поверхности частиц йодида серебра и сульфида сурьмы. Полученные результаты указывают также на возрастающую деформацию полимерного клубка при адсорбции на гидрофобной поверхности в ряду метилцеллюлоза < поливиниловый спирт < полиэтиленоксид, соответствующему росту гибкости полимерной цепи в этой последовательности [24]. Макромолекулы МП на частицах  $\text{AgI}$  и  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  адсорбируются в виде малodeформированного статистического клубка [15, 24], тогда как совокупность данных об адсорбции ПВС и ПЭО лучше всего укладывается в модель адсорбционного слоя Хуве -

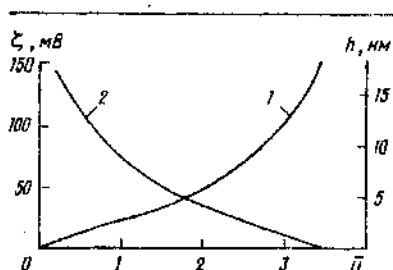


Рис. 3.19. Зависимость  $Z$ -потенциала (1) частиц  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  с адсорбированным ПЭО и толщины адсорбционного слоя (2) от безразмерных величин электрофоретической подвижности  $U$  при  $\zeta_0 = 6$

Усселинка. Как указывалось, согласно этой модели, адсорбционный слой состоит из более плотного первого слоя и слоя обращенных в сторону жидкости неодинаковых петель, распределение которых по размерам описывается экспоненциальной зависимостью. На границе первого слоя плотность сегментов изменяется скачкообразно, а за пределами этого слоя изменение  $\rho(x)$  по нормали к поверхности в случае адсорбции гомополимера в виде петель выражается уравнением (1.20).

Для указанной выше модели, т.е. в предположении отсутствия хвостов, Хуве [130-132] и Роу [127] нашли выражение для распределения петель по размерам:

$$n_i = n b \bar{\tau}^{-1/2} (\bar{\tau})^{-i} i^{-3/2} \exp[-i \bar{\tau}^2 / (\bar{\tau})^2], \quad (3.19)$$

где  $n_i$  - число петель на единице поверхности с  $i$  числом сегментов в петле;  $n$  - общее число петель на единицу площади;  $\bar{\tau}$  - среднее число сегментов в петле;  $b$  - численная константа, равная 0,7.

Показано [12, 70], что для такой модели  $\bar{\tau}$  и  $\bar{L}$  связаны соотношением

$$\bar{\tau} = \frac{2b\sqrt{b}}{\bar{L}\rho_H}, \quad (3.20)$$

где параметр  $\rho_H$  является функцией доли связанных с поверхностью элементарных звеньев  $\nu$  (она вычисляется как отношение числа звеньев в первом слое  $n_1$  к общему их числу на единице поверхности  $n$ );

$n_1$  - исходя из посадочной площадки звена с учетом найденного описанным выше способом  $\theta$ ) и безразмерной константы  $K_H$ , меньшей единицы и определяемой гибкостью полимерной цепи (1.5). Значение  $K_H$  находится таким образом, чтобы вычисленная из соотношения [12, 70] (справедливо при  $\Gamma \geq 0,5$  мг/м<sup>2</sup>)

$$h - \sigma' = \frac{n - n_1}{K_H \rho_0} \ln \left( \frac{K_H \rho_0}{\rho_{eff}} \right) \quad (3.21)$$

теоретическая зависимость толщины слоя  $h$  от количества адсорбированного полимера наилучшим образом совпадала с опытной кривой. В выражении (3.21)  $\sigma'$  - толщина звеньев в первом слое;  $\rho_0 \sigma' = n_1$ ; эффективная плотность адсорбционного слоя  $\rho_{eff}$  вычисляется из теории растворов полимеров как плотность статистически свернутого клубка с радиусом  $r$ , равным толщине полимерной оболочки. Иначе говоря, предполагается одинаковое изменение с расстоянием плотности звеньев в адсорбционном слое (от поверхности) и в статистически свернутом клубке (от центра его тяжести), т.е.  $\rho_r(r) = \rho_{eff}$  при  $r = h$ .

Разумеется, это лишь приближение, но довольно хорошее так как толщина, найденная по выражению (3.21), не очень чувствительна к величине  $\rho_{эф}$  [70]. Например, для  $K_H = 0,8$  и  $10^4 \rho_0 = 0,07 \text{ нм}^3$  значение  $h$  уменьшается лишь на 17 % при увеличении  $\rho_{эф}$  на 50 % [70]. По нашим данным [8, 13, 14, 24], опытные результаты при адсорбции ПВС на йодиде серебра лучше всего соответствуют  $K_H = 0,3$ , на сульфиде сурьмы  $K_H = 0,25$ , а для системы йодид серебра - полиоксидатлен величина  $K_H$  в зависимости от молекулярной массы образца изменялась от 0,07 до 0,1. Исходя из рассчитанных таким путем значений -  $\Gamma$  легко найти число адсорбированных единиц поверхности петлей как  $N_H = n_H / \Gamma$ , где  $n_H$  - количество связанных с поверхностью звеньев в виде петель, вычисленное как разность между  $\Gamma$  и  $\Gamma_0$ .

В заключение отметим, что определенные качественные суждения о характере распределения звеньев гибкоцепных полимеров вблизи гидро-

Т а б л и ц а 3.4. Параметры макромолекулярных цепей ПВС и ПОЗ в поверхностном слое частиц йодида серебра [8, 14, 24]

Полимер	М · 10 <sup>-4</sup>	$\Gamma_0$ , мг/м <sup>2</sup>	$\Gamma$ при $\Gamma$ (мг/м <sup>2</sup> )			$N_H \cdot 10^{-16}$ , м <sup>-2</sup>
			0,4	0,7	1,0	
ПВС-12	2,2	0,17	3,8	6,6	13	11,6
ПОЗ-1	23	0,15	21	50	78	6,6
ПОЗ-2	130	0,15	23	55	87	5,9
ПОЗ-3	260	0,15	32	76	120	4,3

фобной поверхности можно высказать на основании данных о влиянии адсорбции ПВС на поверхностный заряд частиц  $\sigma$  [30, 76]. Несущественное влияние адсорбированного ПОЗ на  $\sigma$  частиц йодида серебра при высоких отрицательных зарядах поверхности авторы [76] объясняют тем, что количество звеньев в первом (плотном) слое у поверхности раздела фаз невелико и основная масса полимера сосредоточена в выходящих в раствор петлях и хвостах. По мере уменьшения отрицательного заряда поверхности влияние адсорбции ПОЗ на  $\sigma$  растет, а вблизи м.э.т.

16 достигает максимального значения. Отсюда делается вывод, что по мере понижения  $\sigma$  количество звеньев в плотном адсорбционном слое увеличивается и их содержание в петлях уменьшается. Эти соображения могут служить также объяснением наблюдаемого на опыте уменьшения толщины адсорбционного слоя ПОЗ на частицах йодида серебра с ростом  $\beta_{Ag}$  [140].

Таким образом, комплексные адсорбционные, электроповерхностные и вискозиметрические измерения открывают путь к определению важнейших параметров адсорбционных полимерных слоев - числа и длины ад-



сорбированных единицей площади петель ( $N_p$  и  $\Gamma$ ), которые необходимы для теоретического вычисления энергии отталкивания  $\Delta F$  коллоидных частиц, покрытых полимерной оболочкой. Некоторые параметры макромолекулярных цепей ПОЗ и ПЭС на поверхности частиц йодида серебра и сульфида сурьмы, найденные описанным способом, приведены в табл.3.4. Они были использованы нами для расчета полимерной составляющей  $\Delta F$  частиц и теоретической интерпретации стабилизации соответствующих золей добавками указанных полимеров [28, 13-15].

#### Глава 4. СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Высокомолекулярные соединения являются весьма эффективными стабилизаторами дисперсных систем, "гомеопатические" добавки которых могут радикально увеличить седиментационную и агрегативную устойчивость коллоидных растворов. Это широко используется в различных отраслях современной технологией: для стабилизации эмульсий в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности, при производстве лаков, красок, фотографических эмульсий, в медицине и др.

Еще в начале XX ст. было изучено стабилизирующее (защитное) действие на гидрофобные золи золота, серебра, серы и других коллоидов добавок гидрофильных веществ - желатин, крахмала, альбумина, гемоглобина [156]. Начиная с 50-х годов для стабилизации дисперсий все шире применяются синтетические полимеры. И хотя многие аспекты влияния добавок ВМС на устойчивость коллоидных растворов изучены, механизм стабилизирующего действия полимеров до конца не выяснен, а теоретические основы их подбора и применения для этих целей находятся в начальной стадии разработки. Обусловлено это большой сложностью полимеросодержащих дисперсных систем и многообразием факторов, ответственных за их устойчивость.

Стабилизирующее действие полимеров на коллоидные растворы непосредственно связано с их адсорбцией на поверхности дисперсной фазы. В результате адсорбции макромолекул (ионов) и их агрегатов [1, 54-56] коренным образом изменяются свойства - в том числе и реологические [252] - границы раздела фаз и интенсивность взаимодействия поверхности с интерфациальной жидкостью. Это приводит к появлению новых факторов стабилизации дисперсной системы или видоизменению существовавших в ней ранее. Чаще всего мы имеем дело с проявлением обоих эффектов. Для правильного понимания действия ВМС на устойчивость необходимо располагать данными об адсорбции полимеров дисперсной фазой и параметрах формирующихся на поверхности адсорбционных слоев, о влиянии адсорбции высокомолекулярных веществ на структуру двойного электрического слоя и условия гидратации частиц. Вопросы адсорбции ВМС дисперсными части-

цами и ее влияния на электрические характеристики ДЭС рассмотрены в главе I.

Ниже обобщены результаты экспериментальных и теоретических исследований, посвященных выяснению закономерностей и механизма стабилизации дисперсных систем добавками как незаряженных, так и заряженных водорастворимых полимеров. В частности, будут рассмотрены способы измерения и теоретического расчета сил отталкивания между адсорбированными макромолекулами, в значительной мере определяющих взаимодействие полимерсодержащих частиц.

#### 4.1. Закономерности стабилизации дисперсных систем водорастворимыми полимерами

Как отмечалось, влияние ИМС на устойчивость коллоидных растворов обусловлено особенностями их адсорбции частицами дисперсной фазы и структурой формирующихся при этом адсорбционных слоев. Однако в подавляющем большинстве работ (особенно более ранних) связь между адсорбцией полимера и ее влиянием на устойчивость не рассматривалась. Изучалась в основном зависимость стабилизирующего действия ИМС от природы и количества добавляемого реагента, его молекулярной массы, условий внесения, наличия в системе электролитов и других факторов. Проанализируем влияние указанных факторов на стабилизацию дисперсий высокомолекулярными соединениями.

Высокомолекулярные стабилизаторы. Стабилизаторами дисперсий могут служить ИМС, которые, с одной стороны, адсорбируются частицами, с другой — хорошо растворяются в дисперсионной среде. Часто это — сополимеры, один компонент (А) которых связывается с поверхностью за счет химических взаимодействий, водородных связей и т.п., второй компонент (В) обладает хорошим сродством к интерфазальной жидкости. Например, по отношению к дисперсиям полимерных латексов хорошим стабилизирующим действием обладает сополимеры, компонент А которых является тем же веществом, которое образует дисперсную фазу. Включение в состав А мономерных групп, заряженных противоположно частицам (в случае водных сред), или сильнополярных функциональных групп (для неводных систем) существенно улучшает связь компонента А с поверхностью [3]. В качестве компонента В выбирается такой полимер, который хорошо растворяется в дисперсионной среде и обладает слабым сродством к поверхности. Такими полимерами для водных сред являются, например, полиэтиленоксид, поливиниловый спирт, полиакриловая кислота и др., для алифатических углеводов — полиизобутилен, полигидроксистеариновая кислота, полилаурилметакрилат и т.п. [3, 180].

В рассмотренных случаях компонент В формирует стерический барьер, необходимый для стабилизации, а вещество А служит для образования связи с поверхностью (якорь). Для сополимеров важно соотношение молекулярных масс А и В ( $M_A$  и  $M_B$ ). В качестве приближения можно принять, что  $M_A \approx n M_B$ , где  $n$  — число полимерных цепей В, связанных со скелетом А [3, 180]. В основном  $M_A$  лежат в пределах  $10^4 - 10^5$ , а  $M_B$  — в пределах  $10^3 - 10^4$  [3]. Чем выше энергия адсорбции элементарного звена (она обычно выше в водных средах, чем в неводных), тем меньше значение  $M_A$ , необходимое для достижения стабилизирующего эффекта. Величина  $M_B$  должна быть достаточно высокой, чтобы обеспечить стерическое препятствие на расстояниях от нескольких до нескольких десятков нанометров от поверхности: она зависит от размеров и химической природы частиц.

Первоначально в качестве стабилизаторов применялись сравнительно низкомолекулярные вещества — карбоновые кислоты, алкилбензолы и др. — которые использовались для получения практически важных устойчивых суспензий сажи [253], оксидов титана, железа и др. [254] в органических растворителях. В последнее время более широкое распространение получили высокомолекулярные соединения, как заряженные, так и незаряженные, такие, например, как поливиниловый спирт (ПВС), полиэтиленоксид (ПЭО), метилцеллюлоза (МЦ), негидролизованный и гидролизованный полиакриламид (ПАА и ПАА-Г) полиакриловая кислота (ПАК), полиметакриловая кислота (ИМАК) и ее соли, соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), полиэтиленимины (ПЭИ), соли поливинилпирролидона (ПВП) и сополимеры на их основе, желатина и многие другие. В табл. 4.1 приведены примеры использования водорастворимых полимеров для стабилизации ряда модельных и практически важных дисперсий.

Пока трудно сформулировать однозначные критерии, позволяющие определить, какие именно ВМС будут наиболее эффективными стабилизаторами той или иной коллоидной системы. Исходя из теоретических соображений и имеющихся опытных данных можно полагать, что хорошим стабилизирующим действием среди неионных полимеров будут обладать высокомолекулярные образцы, образующие на поверхности частиц достаточно толстый или плотный адсорбционный слой. В случае заряженных ВМС более эффективными будут одновременно заряженные подвалентролиты с высокой плотностью заряда макроцепи. Влияние природы полимера на стабилизацию в значительной мере определяется структурой формирующихся на поверхности адсорбционных слоев, которая, как показано в главе I, зависит от разнотипных взаимодействий в сложной полимер-содержащей системе полимер — поверхность, полимер — растворитель, полимер — полимер и поверхность — растворитель. Стабилизирующее

Т а б л и ц а 4.1. Некоторые водорастворимые полимеры, используемые для стабилизации дисперсных систем [3]

Полимер	Дисперсии частиц	
	Отрицательно заряженные	Положительно заряженные
<u>Неионные полимеры</u>		
Полиэтиленоксид	$Au$ [4,5], $AgI$ [6,253], $Sb_2S_3$ [28], $AgI$ [6], $Fe_2O_3$ [5]	
Поливиниловый спирт	$AgI$ [12, 14, 24], $AgBr$ [254], $Sb_2S_3$ [28,255], $Ta$ [256, 257]	
Поливинилацетат	$AgBr$ [254]	
Желатина	$Au$ [156], $AgI$ [258, 259], $AgBr$ [254, 258, 259], $SiO_2$ [86], латекс [261]	$AgBr$ [259, 260]
Метилцеллюлоза	$AgI$ [15], $AgBr$ [259], $Sb_2S_3$ [15], латексы [262], сажа [263]	$AgBr$ [259]
Полиакрилат, негидролизированный	$SiO_2$ [3], $MnO_2$ [172]	$CaF_2$ [179]
<u>Анионные поли-электролиты</u>		
Полиакриламид, гидролизированный	$AgBr$ [264], $MnO_2$ [172]	
Полистиролсульфонат натрия	$Au$ [5], $AgBr$ [264]	$Fe_2O_3$ [5]
Полиакриловая и полиметакриловая кислоты и их соли	$AgI$ [265], $AgBr$ [264], $SiO_2$ [266], $ZnS$ [267-269], каолин [270]	$AgI$ [265], $Al_2O_3$ [266]
Натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы	$AgI$ [59], $Sb_2S_3$ [59], монтмориллонит [271]	
<u>Катионные поли-электролиты</u>		
Полиэтиленовый полиамин	$SiO_2$ [272]	
Полиамин	$SiO_2$ [272], латексы [272], монтмориллонит [299]	

действие ИМС зависит не только от их степени полимеризации, типа и числа функциональных групп в макромолекуле, но и от характера распределения последних вдоль макромолекулярной цепи. Сополимеры в основном являются более эффективным регулятором устойчивости, чем гомополимеры [3].

О стабилизирующем действии полимеров судят с помощью различных методов: по изменению порогов коагуляции золей электролитами, найден-

ных по результатам измерения оптической плотности или светорассеяния системы [6, 12, 14, 28, 159, 253-255, 267, 269], на основе прямых ультрамикроскопических определений числа частиц в единице объема [220, 221], по изменению скорости седиментации суспензий и объема осадков [3, 172, 179, 267, 269] или реологических характеристик дисперсии [271] и др.

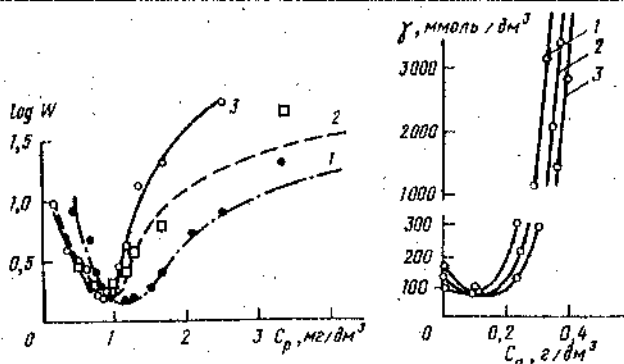


Рис.4.1. Зависимость фактора устойчивости латекса полистирола от содержания в дисперсии полиэтиленоксида [3]:

1 -  $M = 7 \cdot 10^5$ ; 2 -  $4 \cdot 10^6$ ; 3 -  $6 \cdot 10^6$

Рис.4.2. Зависимость коагулирующей концентрации ионов натрия для золя йодида серебра от содержания в нем ПЭО

с  $M = 1,7 \cdot 10^4$ ; концентрация  $I^-$ -ионов в золе:  
1 -  $10^{-2}$ ; 2 -  $10^{-3}$ ; 3 -  $10^{-4}$  моль/дм³

Доза стабилизатора. Процессы стабилизации и астабилизации дисперсий высокомолекулярными веществами взаимосвязаны. Обычно по мере возрастания содержания полимера в системе ее устойчивость сначала снижается (флокуляция), а затем возрастает (стабилизация). Сказанное иллюстрируется изменением фактора устойчивости латекса полистирола в зависимости от содержания в нем полиэтиленоксида [3] (рис.4.1) или зависимостью порогов коагуляции ионов натрия для золя  $AgI$ , содержащего добавки полиэтиленоксида [273] (рис.4.2). Аналогичные изменения устойчивости наблюдались при добавлении к зольм  $Au$ ,  $AgI$ ,  $AgBr$ ,  $Sb_2S_3$  поливинилового спирта [12, 14, 28, 254, 255], полиэтиленоксида [6, 28, 253], метилцеллюлозы [15, 259], к полистирольному латексу - полиэтиленоксидов [3], ряда катионных полиэлектролитов [221, 222], к дисперсиям циклоульфидного лаконофора - полиметакриловой кислоты [267-269] и т.д.

Ширина зон стабилизации и астабилизации зависит от многих раз

нообразных факторов: химического состава и молекулярной массы реагента, степени ионизации макромолекул полиэлектролита, концентрации дисперсной фазы, содержания в системе электролитов, продолжительности контакта макромолекул с частицами твердой фазы, а также способа измерения стабилизирующего действия ИМС. Последнее обусловлено тем, что большинство методов, используемых для измерения устойчивости, косвенные, которые чувствительны не только к степени агрегации частиц, но и к другим побочным факторам, например к длине волны в оптических измерениях, форме частиц - в кондуктометрических и реологических, плотности и способу упаковки частиц в осадках - в фильтрационных и т.п. Порог коагуляции зольей электролитом (за исключением порогов быстрой коагуляции, найденных с помощью прямых ультрамикроскопических исследований кинетики коагуляции) также является условной величиной, зависящей от продолжительности наблюдения и состава добавляемого электролита; пороги коагуляции различными электролитами могут характеризовать различную степень агрегации. При изучении стабилизации дисперсий полиэлектролитами следует обратить внимание и на искажающее влияние возможных химических взаимодействий многозарядных ионов с функциональными группами стабилизатора [59, 274], что может привести к изменению порогов коагуляции. По мнению автора [3], обнаруженная в работе [254] зона "псевдостабильности" перед областью флокуляции зольей  $AgBr$  в присутствии поливинилового спирта и поливинилацетата является результатом некорректной постановки опытов, неудачной методики измерения степени агрегации.

Исследования влияния добавок неионных полимеров - полиэтилен-оксидов, поливиниловых спиртов, метилцеллюлозы - на устойчивость гидрофобных зольей золота, йодида серебра, сульфида сурьмы и латекса полистирола (мерой которой служили коагулирующие концентрации противоионов) свидетельствуют о значительной общности закономерностей стабилизации коллоидных растворов полимера ИМС [6, 12, 14, 15, 24, 28, 255, 273, 274]; при достижении определенной концентрации полимера дисперсия становится предельно устойчивой, не коагулирующей ни при каких реально достижимых содержаниях электролита в системе; резкий рост стабилизации происходит в весьма узком диапазоне изменения содержания полимера в растворе; пороги коагуляции противоионов различного заряда по мере роста концентрации ИМС в коллоидном растворе постепенно нивелируются; между концентрацией твердой фазы в золе и минимальным количеством стабилизатора, необходимым для достижения заданной устойчивости, имеется прямо пропорциональная зависимость. Некоторые из этих закономерностей иллюстрирует рис. 4.3 и 4.4. Как показали результаты адсорбционных опытов [6, 8, 13-15, 24, 28, 48].

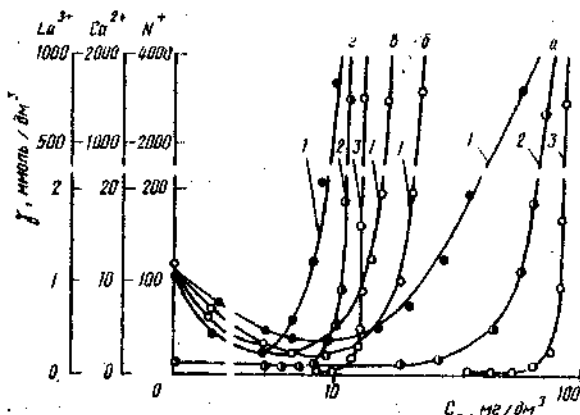


Рис. 4.3. Зависимость коагулирующей концентрации ионов  $Na^+$  (1),  $Ca^{2+}$  (2) и  $La^{3+}$  (3) для золи  $AgI$  от содержания в нем ПВС-12 с  $M = 2,2 \cdot 10^4$  (а), ПВС-2 с  $M = 4,1 \cdot 10^4$  (б), ПВС-12 с  $M = 5,9 \cdot 10^4$  (в) и ПВС-18 с  $M = 6,5 \cdot 10^4$  (г)

в области полимерных добавок, соответствующих скачкообразному росту устойчивости золей, все введенное в систему ВМС поглощается дисперсной фазой.

Наряду с перечисленными закономерностями при добавлении к гидрофобным золям неконных полимеров наблюдается ряд неожиданных на первый взгляд особенностей. Так, небольшие добавки этих веществ приводят к снижению стабильности золей по отношению к однозарядным противоионам [6, 12, 14, 15, 24, 255, 273]; стабилизация наблюдается лишь после довольно широкой зоны сенсibilизации (рис. 4.3, 4.4). При коагуляции двух- и трехзарядными ионами сенсibilизация не проявляется. Ранее аналогичные явления наблюдали при добавлении к коллоидному раствору низкомолекулярных поверхностно-активных веществ [275, 276] или сильнозаряженных по-

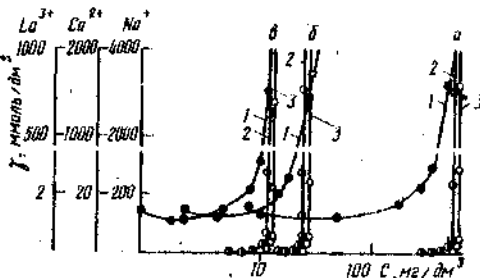


Рис. 4.4. Зависимость коагулирующей концентрации ионов  $Na^+$  (1),  $Ca^{2+}$  (2) и  $La^{3+}$  (3) для золи  $Sb_2S_3$  от содержания в нем ПЭО с  $M=2,3 \cdot 10^5$  (а),  $1,3 \cdot 10^6$  (б) и  $2,6 \cdot 10^6$  (в)

верхностно-активных веществ [275, 276] или сильнозаряженных по-



полиэлектролитов [277]. По нашему мнению [6, 12, 14, 15, 24, 28, 255], этот эффект можно рационально объяснить дипольным строением звеньев ПЭО, ПВС и других ионных полимеров и характерной ориентацией на границе раздела фаз той их части, которая находится в непосредственном контакте с частицами дисперсной фазы. Теоретически показано [276], что взаимодействие одноцепно ориентированных на противоположных стенках диполей может вызвать появление дополнительного отрицательного расклинивающего давления, т.е. притяжения между частицами. Инон, что этот механизм может действовать лишь при небольших величинах адсорбции, когда полимер располагается на поверхности в виде тонкого (плоского) слоя, и при малых значениях "критического зазора" между частицами, т.е. при коагуляции золя однозарядными противоионами. Именно это и наблюдается на опыте.

При добавлении ПЭО или ПВС к положительному золю золота или йодида серебра была обнаружена перезарядка частиц, проявляющаяся как в перемене знака электрокинетического потенциала [78, 203], так и в появлении чувствительности защищенного золя к катионам (рис.4.5). Это явление было нами [6, 24, 78, 203] объяснено возникновением в ориентированном слое дипольных звеньев макромолекулы значительных по величине "адсорбционных скачков потенциала"  $\psi_d$ , которые, налагаясь на ионный потенциал двойного слоя  $\psi_i$  (при  $\psi_d > \psi_i$ ), могут изменить знак заряда поверхности (см. главу 3).

Возрастающие добавки полиэлектролитов, заряженных противоположно частицам дисперсной фазы, приводит сначала к резкому снижению устойчивости коллоидного раствора, его флокуляции, а затем к перезарядке частиц и появлению второй области стабильности. Такие изменения устойчивости наблюдаются при введении в положительно заряженные золи  $AgI$  и  $FeO(OH)$  анионных полиэлектролитов - солей карбоксиметилцеллюлозы [159, 274] или в отрицательно заряженные дисперсии полистирола, клеток *E. coli*, золь йодида серебра - катионных полиэлектролитов: диэтиламиноэтил (метил) метакрилата и его сополимеров с акриловой кислотой, акриламидом и винилпиридином, сополимеров винилпиридина с бутилметакрилатом [220-222] и многих других. На практике противоположно заряженные полиэлектролиты обычно используют для флокуляции дисперсных систем, а не для стабилизации. Поэтому их действие на устойчивость коллоидных растворов более детально будет рассмотрено в главе 5.

Введение в дисперсии ПЭ иногда приводит к более сложным, чем описано выше, зависимостям устойчивости от концентрации полимера. Например, в работах [267-269] показано, что зависимость скорости седиментации и оптической плотности суспензий отрицательно заряженных частиц тинкусльфидного димонофора от количества прибавленной поли-

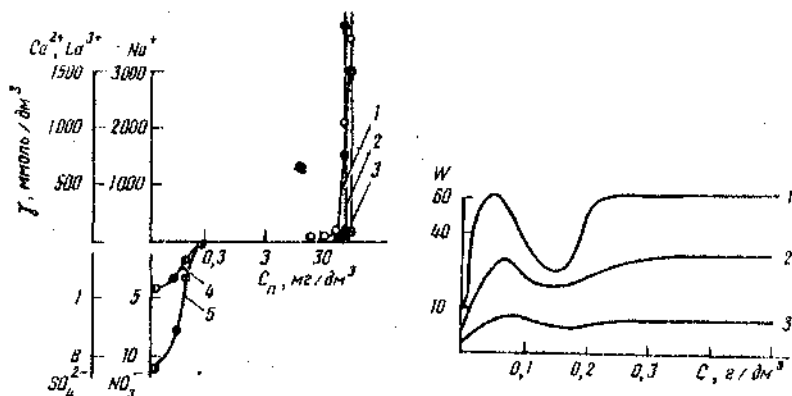


Рис.4.5. Зависимость коагулирующей концентрации ионов  $Na^+$  (1),  $Ca^{2+}$  (2),  $La^{3+}$  (3),  $NO_3^-$  (4) и  $SO_4^{2-}$  (5) для положительного зольа  $AgI$  от содержания в нем ПЗО с  $M = 2,6 \cdot 10^6$

Рис.4.6. Зависимость коэффициента замедления коагуляции  $W$  частиц суспензий цинкосульфидного люминофора от количества введенной полиметакриловой кислоты при концентрациях дисперсной фазы 0,25 (1), 1,0 (2), 2,0 (3) и 4,0 (4) мг/дм<sup>3</sup>

метакриловой кислоты обнаруживает два минимума и два максимума (рис. 4,6); их появление авторами объясняется одновременным изменением электрокинетического потенциала поверхности и толщины адсорбционного слоя по мере увеличения адсорбции ВМС.

Эффективными стабилизаторами дисперсий кроме неионных полимеров могут быть также полиэлектролиты, заряженные одноименно с частицами твердой фазы. Например, возрастающие добавки солей карбоксиметилцеллюлозы, желатины (при  $pH > pH_{и.з.т.}$ ) и других анионных полиэлектролитов приводят к существенному повышению устойчивости гидрофобных золь-латексов  $AgI$ ,  $Sb_2S_3$ , латекса полистирола и других систем [59, 258, 261, 271, 274]. Сравнение действия одноименных ПЭ с таковым для неионных полимеров обнаруживает общие закономерности: в обоих случаях при некоторых зависящих от молекулярной массы концентрациях ВМС золи становятся неограниченно устойчивыми, не коагулирующими даже в концентрированных растворах электролитов (рис.4.7). Однако устойчивость коллоидных растворов, стабилизированных ПЭ, в отличие от таковых с добавкой неионных полимеров, существенно зависит от заряда коагулирующего иона. Причина этого заключается в связывании добавленных многозарядных противоионов ионогенными функциональными группами молекул-стабилизатора, что приводит к кажущемуся увеличению критической концентрации электролита. Эффект стабилизирующего действия

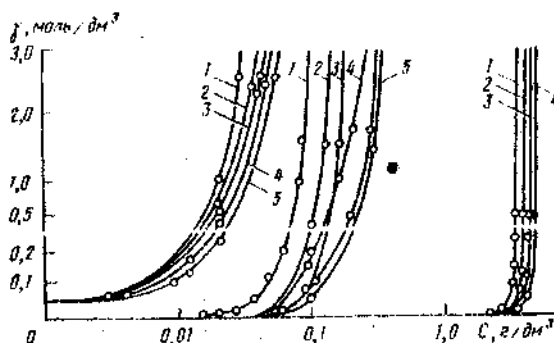


Рис.4.7. Зависимость коагулирующей концентрации ионов  $Na^+$  (а),  $Ca^{2+}$  (б) и  $La^{3+}$  (в) для золя  $Sb_2S_3$  от содержания в нем КМП 800/86 (1), КМП 530/83 (2), КМП 418/85 (3), КМП 230/81 (4) и КМП 250/156 (5) (числитель дроби - степень полимеризации, знаменатель - степень замещения гидроксильных групп в молекуле КМП карбоксиметильными)

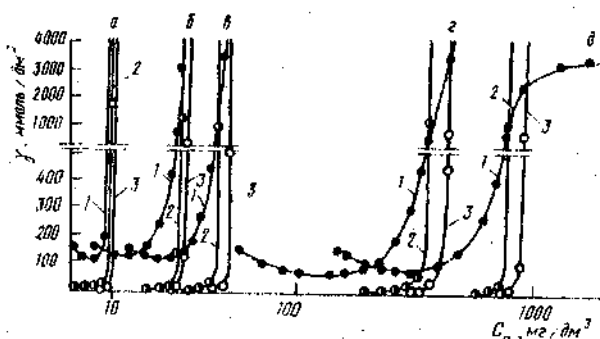


Рис.4.8. Зависимость коагулирующей концентрации ионов  $Na^+$  (1),  $Ca^{2+}$  (2) и  $La^{3+}$  (3) для золя  $AgI$  от содержания в нем ПЭО с  $M=2,6 \cdot 10^6$  (а),  $1,3 \cdot 10^6$  (б),  $9,9 \cdot 10^5$  (в),  $2,3 \cdot 10^5$  (г) и  $6,6 \cdot 10^4$  (д)

отношению заряженных полиэлектролитов возрастает по мере увеличения заряда макроиона [59, 261, 267].

Влияние молекулярной массы. Стабилизирующее действие ПМО в основном возрастает по мере увеличения их молекулярной массы. Иначе го-

вора, резкое повышение устойчивости достигается при тем меньшей концентрации полимера в системе, чем выше его степень полимеризации. Данные рис. 4.8, показывают, что с ростом молекулярной массы ПЭО от  $6,6 \cdot 10^4$  до  $2,6 \cdot 10^6$  минимальная концентрация полимера в золе, соответствующая скачкообразному росту устойчивости золя йодида серебра, уменьшается почти на два порядка [279]. Как показано в [4, 6], низкомолекулярный полиэтиленгликоль ( $M = 2 \cdot 10^3$ ) не оказывает стабилизирующего действия на золи золота, йодида серебра, сульфида сурьмы. Полиэтиленоксид ( $M = 6 \cdot 10^4$ ) незначительно увеличивает порог коагуляции латекса полистирола по отношению к хлориду бария [3]; переход к более высокомолекулярным образцам приводит к резкому повышению устойчивости данного коллоидного раствора.

Возрастание устойчивости по мере увеличения молекулярной массы ВМС отчетливо прослеживается и при добавлении ПЭО к дисперсиям гидросоли [280], отходов флотации углеобогащения [281], ПВС - к золям золота, йодида серебра [12, 14, 24], сульфида сурьмы [24, 28, 255], эмульсии масло/вода [256, 257], метилцеллюлозы и солей карбоксиметилцеллюлозы - к коллоидным растворам  $AgI$  и  $S_2S_3$  [15, 59, 274], полиакриламида - к суспензиям каолинита [3] и т.д.

В то же время между стабилизирующим действием ВМС и их молекулярной массой иногда обнаруживается более сложная зависимость. Например, скорость седиментации суспензий карбоната кальция - при одной и той же массовой добавке реагента - с изменением молекулярной массы полиэтиленоксида проходит через максимум [282]. Устойчивость суспензий фосфата кальция, мерой которой служили скорость фильтрации жидкости через коагулят, с ростом молекулярной массы полиакриламида также обнаруживает экстремальную зависимость [283].

Столь неодинаковая зависимость стабилизирующего действия полимеров от молекулярной массы может быть обусловлена различиями в относительных скоростях адсорбции макромолекул и столкновений частиц, различной зависимостью толщины адсорбционных полимерных слоев от  $M$  в изученных системах, а также различиями в методах исследования устойчивости полимерсодержащих дисперсий.

Влияние концентрации дисперсной фазы. В большинстве случаев при увеличении содержания в системе твердой фазы растет концентрация ВМС, при которой достигается тот же эффект стабилизации. В разбавленных золях между  $C_{д.ф.}$  и минимальным количеством ПЭО, ПВС или КМЦ, необходимым для достижения примерно одинаковых значений порогов коагуляции электролитом, существует прямо пропорциональная зависимость [6, 15, 24, 28, 253, 274] (табл. 4.2).

Указанная зависимость является косвенным свидетельством полного поглощения полимера в изученной области концентраций и показывает,

Т а б л и ц а 4.2. Зависимость порогов коагуляции золей  $AgI$  и  $Sb_2S_3$  хлоридом натрия ( $Na^+$ ) от содержания твердой фазы в присутствии добавок полиэтиленоксида

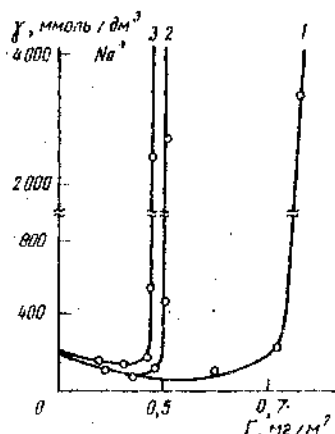
$C_{ПЭО}$ , г/дм <sup>3</sup>	$C_{ПЭО}$ ( $M=1,7 \times 10^4$ ), мг/дм <sup>3</sup>	$Na^+$ , ммоль/дм <sup>3</sup>	$C_{ПЭО}$ ( $M=1,3 \times 10^6$ ), мг/дм <sup>3</sup>	$Na^+$ , ммоль/дм <sup>3</sup>
Золь $AgI$				
0,5	3,2	140	1,7	240
1,0	6,4	145	3,4	250
2,0	9,6	140	5,1	250
Золь $Sb_2S_3$				
0,2	12,8	60	1,7	350
0,4	25,6	65	3,4	325
0,6	36,4	65	5,1	340

что для достижения данной степени стабилизации требуется одно и то же покрытие поверхности частиц высокомолекулярным соединением. В рамках этих представлений обнаруженный в работе [273] рост устойчивости зоей  $AgI$ , содержащих одни и те же добавки ПЭО, по мере их старения можно объяснить уменьшением адсорбирующей поверхности и ростом при этом количества БМС, приходящегося на единицу площади.

В литературе очень мало данных о влиянии размера частиц на стабилизацию дисперсий водорастворимыми полимерами. В работе [282] показано, что характер влияния одних и тех же добавок ПЭО на скорость седиментации суспензий кремнезема при постоянной  $C_{ПЭО}$  зависит от размера содержащихся в них частиц: для наиболее крупных фракций с ростом концентрации БМС обнаружена постепенная стабилизация систем, тогда как для мелких перед областью стабилизации зафиксирована флокуляция. Айлер [284] установил, что флокулирующая (и стабилизирующая) концентрация полиэлектролитов для суспензий кремнезема из мелких частиц ( $< 40$  мкм по диаметру) пропорциональна величине удельной поверхности частиц, т.е. обратно пропорциональна их размеру, тогда как для крупных частиц она изменяется пропорционально квадрату диаметра частиц. Таким образом, влияние размера частиц на стабилизацию обусловлено изменениями суммарной адсорбирующей поверхности дисперсной фазы. Однако здесь необходимо иметь в виду и возможность изменения толщины адсорбционных полимерных слоев при данной  $\Gamma$  с ростом радиуса кривизны частиц [115].

Влияние степени покрытия поверхности на стабилизацию. Проведенные на одних и тех же объектах измерения адсорбции и устойчивости позволили выявить зависимость стабилизирующего действия БМС от количества адсорбированного единицей поверхности полимера. В работах [12, 14, 15, 24, 28, 253, 255] показано, что для каждого полимера существует определенное, "критическое" покрытие поверхности ( $\Gamma_{кр}$ ).

Рис. 4.9. Зависимость коагулирующей концентрации ионов  $\text{Na}^+$  для золя  $\text{AgI}$  от величины удельной адсорбции частицами ПЭО с  $M = 2,3 \cdot 10^5$  (1),  $1,3 \cdot 10^6$  (2) и  $2,6 \cdot 10^6$  (3)



достижение или превышение которого обуславливает скачкообразный рост устойчивости золь (рис. 4.9). Обычно оно колеблется в пределах  $\approx 0,4 - 1,0 \text{ мг/м}^2$ . Значение  $\Gamma_{\text{кр}}$  зависит от природы и молекулярной массы полимера, заряда макромолекулы полиэлектролита, а в конечном счете – от структуры адсорбционного полимерного слоя на данной поверхности (см. ниже). Например, в работе [253] установлено, что увеличение молекулярной массы ПЭО от  $2,3 \cdot 10^5$  до  $2,6 \cdot 10^6$  приводит к уменьшению  $\Gamma_{\text{кр}}$  частиц золя йодида серебра от  $0,7$  до  $0,5 \text{ мг/м}^2$  (см. рис. 4.9). Рост числа несомненных ацетатных групп в молекуле поливинилового спирта от 2 до 18 % обуславливает снижение степени покрытия поверхности частиц  $\text{AgI}$ , соответствующей резкому повышению устойчивости золя от  $\approx 0,6$  до  $0,4 \text{ мг/м}^2$  (см. [147]) и т.д.

Следует отметить, что сопоставление результатов адсорбционных и коагуляционных измерений требует осторожности. Обусловлено это тем, что измерения адсорбции ИМС осуществляются на коллоидных осадках (коагулятах золь), а устойчивости – на “живых” дисперсиях. Можно ожидать, что в коагулятах для адсорбции макромолекул доступна меньшая поверхность, чем в золях и суспензиях, из-за возможной агрегации частиц при коагуляции. По данным [140], в суспензиях и осадках йодида серебра примерно 35 % поверхности частиц недоступно для адсорбции ПВС. В результате агрегации частиц в присутствии полимера (частичной флокуляции) удельная адсорбция ИМС при данной равновесной концентрации становится функцией содержания в дисперсии твердой фазы, как это было показано для случая адсорбции поливинилового спирта в суспензиях монтмориллонита [27] или йодида серебра [140] и других систем [285]. Это, в свою очередь, отражается на устойчивости дисперсии.

В ряде работ было обнаружено, что добавки электролитов приводит к уменьшению адсорбции дисперсными частицами неионных полимеров [8, 13, 18, 29] и к росту  $\Gamma$  полиэлектролитов [32, 43, 48]. Этот осложняющий эффект должен быть также принят во внимание при построении зависимостей устойчивости – адсорбция ИМС, найденных на основании определения коагулирующих концентраций электролитов.

#### 4.2. Теоретические представления о стабилизации дисперсных систем адсорбционными слоями неионных полимеров

Согласно современным представлениям, устойчивость дисперсных систем определяется балансом сил притяжения и отталкивания между частицами. В случае ионостабилизированных дисперсий ими являются силы вандерваальсовского притяжения и отталкивания двойных электрических слоев [156, 224]. Адсорбция заряженными частицами водорастворимых полимеров приводит к изменению указанных сил вследствие изменения при этом эффективной константы Гаммакера частиц и структуры их двойных электрических слоев; кроме того, она обуславливает появление дополнительных сил отталкивания за счет взаимодействия адсорбированных макромолекул и появления (или усиления роли) сольватационного фактора устойчивости (структурной составляющей расклинивающего давления [286]). В реальных дисперсных системах указанные факторы проявляются не отдельно, а чаще всего устойчивость определяется совместным действием нескольких из них. Отсюда видна большая сложность теоретической интерпретации стабилизации дисперсий высокомолекулярными веществами и выбор научно обоснованных критериев применения ВМС для этой цели.

При рассмотрении вклада указанных составляющих в суммарную энергию взаимодействия полимероудержающих частиц ( $\Delta F$ ) необходимо иметь в виду, что влияние адсорбции ВМС на  $\Delta F$  определяется не только величиной адсорбции полимера, но и структурой формирующихся на поверхности адсорбционных слоев — их толщиной, характера распределения плотности элементарных звеньев по нормали к поверхности  $\rho(x)$ , числа и длины связанных с единицей площади хвостов и петель макромолекулы и др. Определение этих свойств требует применения комплекса специальных методов исследования, а некоторые из них, например характер функции  $\rho(x)$ , могут быть оценены лишь теоретически (раздел 1.5). Имеющиеся представления об адсорбции ВМС на твердой поверхности и структуре адсорбционных полимерных слоев кратко рассмотрены в главе 1.

В настоящее время теоретической интерпретации лучше всего поддается стабилизация гидрофобных дисперсий добавками неионных гибкоцепных водорастворимых полимеров. Адсорбционный слой в этом случае чаще всего описывают моделью Буласа — Хуве — Хесселпинка [130-133, 141, 142], согласно которой полимерная оболочка на поверхности состоит из более плотного первого слоя с относительно большим числом контактов макромолекулы с поверхностью и рыхлого слоя обращенных в сторону жидкости неодинаковых хвостов и петель, распределение которых по размерам описывается экспоненциальной зависимостью [141, 142]. Плотность

звеньев на границе первого и второго слоев изменяется скачкообразно [130-133, 143, 144]. В зависимости от условий предполагается линейное, степенное или экспоненциальное изменение  $\mathcal{N}(x)$  в периферической части адсорбционного слоя. В большинстве работ принимается последняя зависимость  $\mathcal{N}(x)$ . Количественное определение вклада полимерной составляющей в энергию взаимодействия частиц требует знания многих параметров адсорбционного слоя ИМС на поверхности: доли элементарных звеньев макромолекулы, контактирующей с поверхностью; степени покрытия последней полимером  $\theta$ ; количества полимера в первом (плотном) слое  $\Gamma_1$  и в виде хвостов и петель  $\Gamma_n$ ; толщины слоя  $\delta$ ; длины  $l$  (характеризуемой средним числом звеньев в петле) и числа  $\nu$ , связанных с единицей площади петель и хвостов. Необходимы также сведения о параметрах макромолекулярных клубков в растворе. Указанные характеристики для ряда неионных гидрофобных полимеров на гидрофобной поверхности были определены авторами [8, 12-15, 24, 36, 140, 146, 147] на основе комплекса адсорбционных, вискозиметрических и электроповерхностных измерений.

Рассмотрим влияние адсорбции полимеров на различные составляющие энергии взаимодействия дисперсных частиц.

#### 4.2.1. Ван-дер-Ваальсовское притяжение

Наличие вокруг дисперсных частиц слоя поверхностно активного вещества или полимера может уменьшить энергию притяжения  $\Delta F_A$  между ними как по стержическим соображениям (т.е. увеличивает то минимальное расстояние, на которое могут сблизиться частицы), так и потому, что адсорбционные слои изменяют величину эффективной константы Гаммакера  $A$ . В выражениях, описывающих зависимость  $\Delta F_A$  от  $A$  (см. например, [156, 287]), энергия притяжения будет функцией не только констант взаимодействия дисперсной фазы  $A_1$ , дисперсионной среды  $A_2$  и фазы со средой  $A_{22}$ , но и константы Гаммакера адсорбционного слоя  $A_3$ . Здесь нет возможности подробно рассмотреть проблему взаимодействия дисперсных частиц, в частности способ вычисления сил ван-дер-Ваальсовского притяжения. Укажем лишь, что энергия притяжения двух плоских поверхностей вещества 1 в среде 2 в макроскопическом приближении и без учета запаздывания лондоновских сил дается в виде [156, 161, 287]:

$$\Delta F_A = - \frac{A_{12}}{12 \pi d^2}, \quad (4.1)$$

где  $d$  - расстояние между пластинами;  $A_{12}$  - "смешанная" константа Гаммакера, описывающая притяжение между одинаковыми частицами в данной среде. В качестве хорошего приближения принято



$$A_{12} = (A_1^{1/2} - A_2^{1/2})^2, \quad (4.2)$$

здесь  $A_1$  и  $A_2$  - постоянные взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды. Для двух сферических частиц  $\Delta F_A$  в указанном выше приближении вычисляется как [156, 287]:

$$\Delta F_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \pi \frac{s^2 - 4}{s^2} \right], \quad (4.3)$$

здесь  $s = R/\alpha$ , где  $R$  - расстояние между центрами сфер;  $\alpha$  - их радиус. При условии  $\rho = 2\pi\alpha/\lambda_0 > 0,2$  ( $\lambda_0$  - длина лондоновской волны) следует ввести поправку на запаздывание лондоновских сил, которая изменяется от 0,905 до 0,094 при увеличении  $\rho$  от 0,2 до 10 и т.д. [287-289].

Более правильно рассчитывать энергию притяжения по формулам макроскопической теории взаимодействия конденсированных тел Лифшица, которая для сферических частиц дает такое выражение [290]:

$$\Delta F_A = -\frac{1}{12} \left[ A_1' \frac{\alpha}{H} - 2A_2' 2\pi \frac{\alpha}{H} \right], \quad (4.4)$$

где  $H = R - 2\alpha$  - расстояние между поверхностями;  $A_1'$  и  $A_2'$  - константы молекулярного взаимодействия, рассчитываемые из спектральных характеристик взаимодействующих веществ [287-290]. Подробнее изложение теорий притяжения дисперсных частиц, методов определения и теоретического расчета констант Гаммакера см. в [288, 289, 291].

Влияние адсорбционных слоев полимеров на молекулярное притяжение частиц теоретически рассмотрено Волд [292], получившим для запаздывающих лондоновских сил в микроскопическом приближении следующее выражение для  $\Delta F_A$ :

$$\Delta F_A = -\frac{1}{12} \left[ \left( A_2^{1/2} - A_3^{1/2} \right)^2 \frac{\alpha + h}{\alpha - 2h} + \left( A_3^{1/2} - A_1^{1/2} \right)^2 \frac{\alpha}{H} + 4 \left( A_2^{1/2} - A_3^{1/2} \right) \left( A_3^{1/2} - A_1^{1/2} \right) \frac{\alpha + h}{(H - h)(2 + h/\alpha)} \right], \quad (4.5)$$

где  $\alpha$  - радиус частиц;  $H$  - расстояние между ними;  $h$  - толщина адсорбционного слоя ВМС.

Винсент [293] вывел соответствующие уравнения для запаздывающих лондоновских сил, а также рассмотрел взаимодействие между пластинами и пластиной и сферой, содержащими гомогенный адсорбционный слой на поверхности. Некоторые из полученных им результатов показаны на рис.

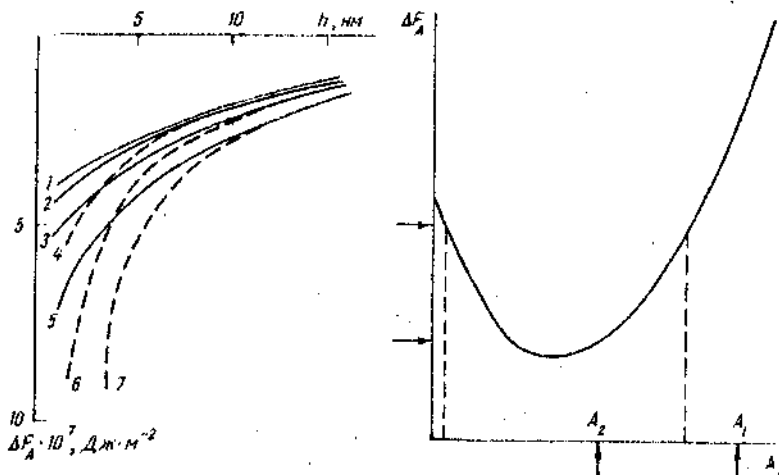


Рис. 4.10. Теоретическая зависимость энергии притяжения двух плоско-параллельных пластин, содержащих адсорбированный гомополимер, от расстояния между ними: 1 - средняя объемная доля сегментов в адсорбционном слое 0; 2 - 0,1; 3 - 0,2 (сплошные линии соответствуют экспоненциальному распределению, штриховые - равномерному распределению плотности сегментов в адсорбционном слое; константы Гаммакера: частиц - 20, полимера - 17,5, растворителя - 10 кТ; толщина адсорбционного слоя 10 нм

Рис. 4.11. Влияние константы Гаммакера адсорбционного слоя  $A_3$  на вандерваальсовое притяжение дисперсных частиц

4.10. Авторы [294, 295] дали аналитическое выражение для расчета сил Лондона - Ван-дер-Ваальса для трехслойных пленок в воздухе и воде исходя из макроскопической теории взаимодействия конденсированных тел Лифшица. Полученные сложные выражения для расчета  $\Delta F_A$  при определенных условиях могут быть упрощены. Например, для эмульсий типа вода - масло, стабилизированных углеводородами, можно полагать  $A_2 \approx A_3$ , так как молекулярные взаимодействия углеводородных цепей друг с другом и с масляной средой близки [287]. В общем случае адсорбция полимеров может как уменьшать, так и увеличивать притяжение между частицами. Это происходит в результате сочетания констант Гаммакера: когда плотная частица ( $A_1 > A_2$ ) "одета" в легкий слой ( $A_3 < A_2$ ), эффективная константа Гаммакера частица + адсорбционный слой уменьшается. И наоборот, тяжелая оболочка с низкой плотностью увеличивает притяжение. Однако, как показано в работе [292], изменение  $A$  за счет появления адсорбционных слоев полимера никогда не превращает притяжение в отталкивание.

Влияние величины константы Гамакера адсорбционного слоя  $A_2$  на притяжение частиц рассмотрено в работе [296]. Установлено, что для условия  $A_1 > A_2$  величина  $\Delta F_A$  в зависимости от  $A_2$  проходит через минимум (рис. 4.11). При обсуждении влияния адсорбции водорастворимых полимеров на  $A$  необходимо принять во внимание, что адсорбционный слой содержит полимерные звенья плюс молекулы воды. Согласно [12, 70, 287], при условии сильной гидратации полимера можно полагать  $A_2 \approx A_3$ , т.е. молекулярное притяжение частиц с адсорбционным слоем равно их молекулярному притяжению в чистой дисперсионной среде.

Характер распределения плотности звеньев в адсорбционном слое существенное влияние оказывает на зависимость  $\Delta F_A(A)$  в первую очередь на малых межчастичных расстояниях [293-295].

Новые возможности для более точного вычисления влияния адсорбции ИМС на молекулярное притяжение частиц открывает макроскопическая теория Лифшица. Не излагая здесь сути этой теории (см., например, [289, 292]), отметим, что результаты расчета  $\Delta F_A$  по Лифшицу особенно для водных сред могут существенно отличаться от таковых по микроскопической теории Лондона [3, 289]. Это обусловлено тем, что высокая полярность воды приводит к более значительному вкладу. В этом случае выражение для энергии притяжения принимает вид

$$\Delta F_A = -\frac{1}{12} \left( A_2^{1/2} - A_1^{1/2} \right)^2 \frac{a}{h} \quad (4.6)$$

в  $A$  поляризационных взаимодействий при инфракрасных и микроволновых частотах, чем при ультрафиолетовых (по Гамакеру при расчетах  $A$  используются частоты дисперсии только в УФ-области). Кроме того, учет низкочастотных компонент дисперсионных сил в макроскопической теории обуславливает зависимость  $A$  от температуры [294, 295] и присутствия в системе солей. Все это должно быть рассмотрено при обсуждении проблемы стабилизации дисперсий водорастворимыми полимерами. Пока нет единой теории влияния адсорбции ИМС на вандерваальсовское притяжение частиц: как отмечалось,  $A$  зависит еще и от характера распределения плотности звеньев макромолекулы в адсорбционном слое.

#### 4.2.2. Отталкивание двойных электрических слоев

Адсорбция макромолекул неионного полимера на заряженной поверхности может привести к изменению параметров двойного электрического слоя, что, в свою очередь, отражается на вкладе электрической компоненты в суммарную энергию взаимодействия частиц. Эти изменения, подробно рассмотренные в главе III, сводятся в основном к следующему:

1. Накопление в штерновском слое звеньев полимера может привести к изменению плотности электрических зарядов на поверхности либо за счет изменения диэлектрической проницаемости, и соответственно, емкости двойного слоя, либо вследствие возникновения "адсорбционных скачков потенциала" в ориентированном слое дипольных звеньев полимера на поверхности  $\psi_d$ . К такому же результату приводит конкурентная адсорбция звеньев полимера и потенциалопределяющих ионов на поверхности. Возникновение  $\psi_d$ , одноименного по знаку с ионным скачком потенциала  $\psi_i$  при условии постоянства межфазного скачка потенциала ( $\psi_0 = \psi_i + \psi_d$ ), неизбежно вызовет уменьшение  $\psi_i$  (при  $\psi_d < \psi_i$ ) или даже изменение его знака (при  $\psi_d > \psi_i$ ), что проявляется на опыте как перезарядка частиц в присутствии неионного полимера [6, 24, 78, 203].

2. Адсорбированные макромолекулы могут вытеснить из штерновского слоя часть специфически адсорбированных противоионов, что вызывает увеличение  $\psi_0$ -потенциала. Этим эффектом объясняется, например, первоначальный рост электрокинетического потенциала частиц в присутствии небольших добавок полиэтиленоксида [203] или этиленгликоля [210].

3. Формирование на поверхности частиц достаточно плотного адсорбционного полимерного слоя с высокой (и однородной) плотностью звеньев, в котором вода теряет свою растворяющую способность, приведет к увеличению толщины слоя Штерна, к раздвижению облачков ДС, что обуславливает рост  $\psi_0$ - и  $\zeta$ -потенциалов [206, 207], т.е. стабилизацию. Эти представления привлекались для объяснения роста устойчивости гидрофобных эмульсий в результате адсорбции дисфильных молекул органических добавок [204, 299] и могут быть использованы при интерпретации разнообразных изменений стабильности дисперсных систем в присутствии полимерных добавок [3, 269].

4. Образование достаточно толстых гидродинамически непроницаемых адсорбционных слоев полимеров обуславливает смещение плоскости скольжения в глубь жидкой фазы, что приводит к снижению  $\zeta$ -потенциала частиц и уменьшению вклада электрических сил в отталкивание полимерсодержащих частиц. Эти представления были положены в основу расчета эффективной толщины адсорбционных слоев неионных ИМС исходя из равновесного распределения потенциала ДС (см. раздел 3.5).

5. Добавление к коллоидному раствору противоположно заряженных полиэлектролитов вызывает существенное снижение  $\zeta$ -потенциала и перезарядку частиц [24, 159, 220-223], что сопровождается астабилизацией (флокуляцией) системы. Как правило, минимум устойчивости и изоэлектрическая точка дисперсии не совпадают [3, 268, 299]. Адсорбция

полиэлектролитов, заряженных одновременно с частицами дисперсной фазы, обуславливает обычно рост электрокинетического потенциала и устойчивости [59, 251].

Таким образом, адсорбция высокомолекулярных веществ приводит к разнообразным изменениям структуры двойного слоя частиц. Эти изменения зависят, в свою очередь, от характеристик адсорбционного полимерного слоя — его плотности, толщины, распределения в нем звеньев макромолекулы, а также химической природы и заряда молекул стабилизатора.

#### 4.2.3. Взаимодействие адсорбированных макромолекул

Адсорбированные макромолекулы почти не расположены на поверхности плоско: часть длинных цепей в виде петель и хвостов погружена в окружающую жидкость. При взаимном проникновении двух таких адсорбционных слоев возникают силы отталкивания двух типов [3, 300]: 1) в результате уменьшения числа возможных конформаций макромолекулярной цепи, что приводит к потере конфигурационной энтропии, а следовательно, к росту свободной энергии системы; 2) за счет изменения концентрации сегментов в зоне перекрытия, сопровождаемого изменением взаимодействия полимер — растворитель и проявлением локального осмотического давления.

При детальном рассмотрении можно выделить два предельных случая "энтропийного отталкивания" [3, 300]. Первый — когда вследствие уменьшения энтропии системы при взаимодействии адсорбированных макромолекул происходит десорбция последних, что увеличивает межфазную свободную энергию, т.е. приведет к отталкиванию частиц. Эта модель теоретически рассматривалась в работе [301, 302] применительно к коротким слабоадсорбирующимся стержнеподобным молекулам, которые за элементарный акт столкновения частиц успеют десорбироваться. Данная модель объясняет, например, стабилизацию черной сажи в углеводородах алкилбензолами [303], экстремальную зависимость стабилизирующего действия от степени покрытия поверхности полимером [302] и др. Для медленно- или вовсе неадсорбирующихся высокополимеров (т.е. когда одновременный разрыв большого числа контактов с поверхностью маловероятен) более приемлем другой механизм. Здесь предполагается, что в ходе столкновения частиц адсорбционное равновесие полимер — частица не изменяется, а рост свободной энергии системы обусловлен уменьшением энтропии при перераспределении или сжатии адсорбированных сегментов в зоне взаимодействия.

Для данной модели — модели постоянной адсорбции — в свою очередь различают два предельных случая (рис.4.12): 1) взаимное проникновение адсорбционных слоев без сжатия адсорбированных полимерных

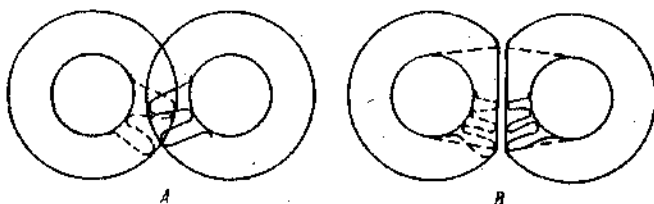


Рис. 4.12. Схематическое изображение двух предельных случаев стерической стабилизации коллоидных частиц: А - взаимное проникновение адсорбционных слоев полимеров без их сжатия, В - сжатие слоев без их взаимного проникновения

цепей (эффект "смещения"); 2) сжатие адсорбционных слоев без их взаимного перекрывания (эффект "ограничения объема") [3, 300]. Конечно, обе модели идеализированы, выбор модели взаимодействия при количественных расчетах затруднен, поскольку оба отмеченных вклада в реальных системах расчленить невозможно. Можно лишь исходя из общих соображений полагать, что в случае высокой концентрации звеньев на поверхности, при адсорбции не слишком высокомолекулярных веществ и значительном сближении взаимодействующих поверхностей будет доминировать эффект "ограничения объема", а при низких степенях покрытия поверхности, адсорбции высокомолекулярных образцов и на значительных межчастичных расстояниях - эффект "смещения" [3, 253]. Трудности возникают и при решении вопроса, принять ли во внимание модель адсорбционного слоя в виде хвостов или петель. Распределение плотности звеньев в петле и хвосте, определяющее взаимодействие макромолекул, изменяется с расстоянием по-разному [130-135, 143, 144]. Теоретически показано, что для длинного гомополимера можно пренебречь концентрацией хвостов по сравнению с концентрацией петель [142], однако для не слишком длинной макромолекулы энергетически выгоднее адсорбция в виде хвостов.

Предприняты попытки количественного расчета энергии отталкивания гипотетических частиц, содержащих полимерное покрытие, обусловленной эффектом "ограничения объема"  $\Delta F_{VR}$  и эффектом "смещения"  $\Delta F_M$ . Макор [301] рассчитал  $\Delta F_{VR}$  для коротких жестких стержнеподобных молекул исходя из предположения, что увеличение свободной энергии системы определяется уменьшением конфигурационной энтропии  $S$  при приближении второй поверхности:  $S = k \ln N$  (где  $N$  принимается пропорциональным площади, занятой свободными концами стержней). Авторы [304, 305] распространили модель Макора для случая взаи-

модействия сферы со сферой, рассмотрев одновременно боковое взаимодействие адсорбированных цепей. На основе этой же концепции в работе [306] теоретически предсказаны увеличение энтропийного отталкивания с ростом длины макромолекулярной цепи, невозможность стабилизации слишком мелких частиц макромолекулами определенной длины и др. Здесь не будут подробно рассматриваться ранние попытки вычисления  $\Delta F_{VR}$ , так как они основаны, как это показано в [141, 307], на неправильном выводе распределения плотности адсорбированных звеньев в функции расстояния от поверхности; кроме того, они достаточно подробно изложены в обзоре [37].

Фишер [308] впервые рассмотрел эффект "смешения" (осмотический эффект). Для расчета  $\Delta F_M$ , возникающего при сближении двух сферических полимерсодержащих частиц, автор предположил, что концентрация звеньев в адсорбционном слое всюду одинакова; концентрация звеньев в области перекрытия является суммой их концентраций в обоих взаимодействующих адсорбционных слоях; для расчетов  $\Delta F_M$  применяла теория разбавленных растворов полимеров Флори - Кригбаума. По этой теории свободная энергия смешения звеньев и молекул растворителя в малом элементе объема выражается как [309]:

$$\delta(\Delta F_M) = kT(\delta n_1, 2n\varphi_1 + \chi \delta n_1, \varphi_2), \quad (4.7)$$

где  $\delta n_1$  - число молекул растворителя в элементе объема  $\delta V$ ;  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  - объемные доли растворителя и полимера соответственно;  $\chi$  - параметр взаимодействия Флори - Хаггинса. Изменение свободной энергии смешения в объеме  $V$  вычисляется как сумма изменений во всех элементах объема. Таким путем в работе [308] получено выражение для расчета энергии отталкивания между двумя частицами с адсорбционным слоем нелионного полимера:

$$\Delta F_M = -\frac{4\chi kT c^2}{3V_1 \rho^2} \left( \psi - \chi \right) \left( h - \frac{H}{2} \right)^2 \left( 3\chi + 2h + \frac{H}{2} \right), \quad (4.8)$$

где  $c$  - концентрация полимерных звеньев в единице объема адсорбционного слоя;  $\rho$  - плотность адсорбированного вещества;  $h$  - толщина слоя;  $H$  - расстояние между поверхностями частиц;  $V_1$  - парциальный молярный объем растворителя;  $\psi$  - энтропийный параметр взаимодействия.

Для небольших перекрытий предположение [2] вполне вероятно, но для больших оно мало приемлемо. Недостаточно обоснованным в этой теории, как это следует из [141-144, 307], является и первое допущение.

Достоинством теории Мейера [306] служит использование для расчета  $\Delta F_M$  известного параметра Флори  $\chi$  в явном виде, что позволяет учесть вклад в отталкивание природы растворителя. В то же время использованное в работе [306] выражение  $\rho(\chi)$ , по-видимому, ошибочно [141-144, 307].

Последние достижения в рассматриваемом вопросе обусловлены разработкой статистических методов вычисления числа конформаций адсорбированных макромолекул в работах Хесселинка [141, 142, 307] и других [125-131]. Автор [142, 307] дал следующие выражения для вычисления потери числа конформаций одиночной петли  $R_1(i, d)$  и одиночного хвоста  $R_1(i, d)$  при приближении второй поверхности исходя из экспоненциального распределения плотности звеньев по нормали к поверхности

$$R_1(i, d) = \sum_{v=-\infty}^{\infty} \left[ \exp \left\{ -6v^2 d^2 / iz^2 \right\} - \exp \left\{ -3(2v+1)^2 d^2 / iz^2 \right\} \right], \quad (4.9)$$

$$R_2(i, d) = \sum_{v=-\infty}^{\infty} (1 + 12v^2 d^2 / iz^2) \exp(-6v^2 d^2 / iz^2), \quad (4.10)$$

где  $i$  - число звеньев в петле (хвосте);  $d$  - расстояние между поверхностями.

Далее Хесселинк, Фрай, Овербек [310] показали, что при приближении двух поверхностей, покрытых  $\nu$  - числом петель (хвостов) на единицу поверхности, рост свободной энергии в результате ограничения их объема (в расчете на единицу площади)

$$\Delta F_{VR} = -2kT \sum \nu_i \ln R(i, d), \quad (4.11)$$

где  $R(i, d)$  задается выражениями (4.9) или 4.10. При подстановке выражений (4.9) или (4.10) в (4.11) и замене суммирования интегрированием получаем [310]:

$$\Delta F_{VR} = 2\nu kT V(\bar{i}, d), \quad (4.12)$$

где

$$V(\bar{i}, d) = -\bar{i} \pi^{-1} \int_0^{\infty} \nu_i \ln \sum_{v=-\infty}^{\infty} (1 + 12v^2 d^2 / iz^2) \exp(-6v^2 d^2 / iz^2) di, \quad (4.13)$$



здесь  $V(\bar{i}, d)$  — увеличение свободной энергии на среднюю петлю. Для одинаковых петель (хвостов)  $n_i = 1$ , тогда как для гомополимера распределение адсорбированных петель по размерам представляется выражением [128, 131, 307]:

$$n_i = \pi \delta \pi^{-1/2} (\bar{i})^{-1} i^{-3/2} \exp[-i \bar{i}^2 / (\bar{i})^2], \quad (4.14)$$

где  $n_i$  — число петель на единицу поверхности с  $i$  числом звеньев в петле;  $\pi$  — общее число петель на единицу площади;  $\bar{i}$  — среднее число звеньев в петле;  $\delta$  — численная константа (0,7). Способы определения  $n_i$  и  $\bar{i}$  приведены в [8-14, 707].

Для одинаковых петель в условиях  $d/(i \bar{i}^2)^{1/2} \gg 1$  выведена приближительно аналитическая формула [310]:

$$V(i, d) = -2(1 - 12d^2/i \bar{i}^2) \exp(-6d^2/i \bar{i}^2). \quad (4.15)$$

Энергию оттадживания, возникающего при смешивании сегментов (звеньев) в результате перекрытия адсорбционных слоев, находящихся на плоской поверхности, в теории Хесселинга — Фрая — Овербека (ХФО) также рассчитывают на основе теории Флори — Кригбаума с учетом различного характера  $\rho(x)$  в зависимости от способа связывания макромолекулы с поверхностью — в виде равнозвеньевых петель и хвостов, гомополимера с экспоненциальным распределением петель (хвостов) по размерам и др. [310]. Общее выражение для расчета роста свободной энергии смешения на единицу площади имеет вид

$$\Delta F_M = 2(2\pi/9)^{1/2} (\alpha^2 - 1) kT \bar{v}^2 \langle r^2 \rangle M(\bar{i}, d), \quad (4.16)$$

где  $M(\bar{i}, d)$  — функция зависящая от среднего числа звеньев в петле или хвосте  $\bar{i}$ , а также способа связывания макромолекулы с поверхностью. Аналитическое выражение для  $M(\bar{i}, d)$  получено только для случая адсорбции гомополимера [310]:

$$M(\bar{i}, d) = 1,4(6/\bar{i})^{1/2} \rho [1 - 2\delta d \rho - \rho^2]^{-2} [3\delta d - 7 + \rho(1 + 10\delta d - 2\delta^2 d^2) + \rho^2(7 - \delta d) - \rho^3], \quad (4.17)$$

где  $\rho = \exp(-\delta d)$  и  $\delta = 1,4 \sqrt{6}/i \bar{i}^2$ .

При условии одинаковых петель и  $d/(i \bar{i}^2)^{1/2} \gg 1$  значение  $M(i, d)$  можно вычислять (с ошибкой менее 2%) по приближенному выражению

$$M(i, d) = (3\pi)^{1/2} \left\{ 6d^2/iz^2 - 1 \right\} \exp(-3d^2/iz^2). \quad (4.18)$$

Хотя теория ХФО дает разумные значения  $\Delta F_{FA}$  и  $\Delta F_M$  и может как будет ниже показано, предсказать многие опытные закономерности, в некоторых случаях она не выдерживает критики. Поскольку в ней используется экспоненциальное распределение плотности звеньев, то теория допускает существование эффекта "ограничения объема" на любых межчастичных расстояниях, что конечно, неверно. Не вполне справедливо в теории и предположение идентичности коэффициента набухания макромолекул в объеме и адсорбционном слое. Теории присущи также ограничения теории Флори - Кригбаума, которая положена в основу расчета  $\Delta F_M$ .

Теория стерической стабилизации Нэппера - Эванса [311-316] является расширением и развитием теории Филлера. Эти авторы основным фактором, определяющим стабилизацию дисперсий ВМС, считают взаимодействие полимер - растворитель, решающим образом влияющее на конформацию стабилизатора в поверхностном слое частиц. Хорошая стабилизация достигается при использовании растворителя, качество которого лучше  $\theta$ -растворителя. В этих условиях взаимодействие полимер - растворитель превалирует над взаимодействием полимер - полимер и растворитель - растворитель. Вблизи  $\theta$ -точки должен наблюдаться переход от стабильного состояния к нестабильному, как это следует из уравнения (4.8), согласно которому при  $\theta$ -условиях, когда  $\chi = 0.5$ ,

$\Delta F_M = 0$ . При переходе к растворителям, худшим, чем  $\theta$ -растворитель, взаимодействие среда - среда и полимер - полимер энергетически более выгодно ( $\Delta F_M$  становится отрицательным), что и приводит к флокуляции системы. Положительные значения  $\Delta F_M$  обеспечивают, наоборот, стабилизацию.

В многочисленных опытах Нэппера с сотрудниками [311-316] действительно было показано, что при достижении  $\theta$ -условий за счет изменения температуры или состава растворителя происходит скачкообразное изменение устойчивости полимерных дисперсий, стабилизированных различными АВ блок-сополимерами. Проведенный в работе [314] анализ условий стабилизации около 40 систем также показывает, что  $\theta$ -точка близка к пределу устойчивости стерически защищенной дисперсии, причем  $\theta$ -точка и критическая точка флокуляции четко коррелируют как для водных, так и неводных сред.

Нэппер ввел представление об энтальпийной, энтропийной и смешанной, энтропийно-энтальпийной, стабилизации. Эту классификацию

удобнее рассмотреть, если расчленить изменение свободной энергии, наступающее при взаимном проникновении макромолекулярных цепей (энергия смещения) на энтальпийную ( $\Delta H_M$ ) и энтропийную ( $\Delta S_M$ ) составляющие:

$$\Delta F_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (4.19)$$

В свою очередь, обобщенный параметр взаимодействия Флори - Хаггинса, характеризующий термодинамику взаимодействия полимер - растворитель, можно расчленить на сумму  $\chi = \chi_H + \chi_S$ , где  $\chi_H$  - параметр энтальпии смещения (измеряемый калориметрически) и  $\chi_S$  - добавочный энтропийный параметр, который определяет объемные эффекты смещения, структурные изменения (разрыв и образование водородных связей) и т.п. При бесконечном разбавлении  $\Delta H_M \rightarrow (-k)$  и  $\Delta S_M \rightarrow (-\phi)$ , где  $k = \chi_H$  и  $\phi = \frac{1}{2} - \chi_S$ . Исходя из приведенных соображений Нэпшер установил условия, при которых доминирует тот или иной тип стерической стабилизации (табл.4.3).

Т а б л и ц а 4.3. Сравнение различных типов стерической стабилизации (по Нэпшеру)

$k$	$\phi$	$\Delta H_M$	$\Delta S_M$	$\Delta H_M / \Delta S_M$	$\Delta F_M$	Тип стабилизации
-	-	+	+	$>1$	+	Энтальпийный
+	+	-	-	$<1$	+	Энтропийный
+	-	-	+	$>1$	+	Смешанный

Большинство растворов полимеров в неполярных средах имеют положительные значения  $k$  и  $\phi$ , поэтому для них следует ожидать энтропийную стабилизацию. Многим полимерам в водных растворах (например, КЭО в воде) соответствуют отрицательные значения  $k$  и  $\phi$ , обусловленные разрушением водородных связей по мере увеличения концентрации КЭС в системе. В этих случаях стабилизация будет энтальпийной. Добавление диоксана к водным растворам ПВС приводит к уменьшению отрицательных (увеличению положительных) значений  $k$  и  $\phi$ , что сопровождается переходом от энтальпийного к энтропийному механизму стабилизации [312].

Тип стерической стабилизации можно установить по реализации дисперсии на изменение температуры. Нэпшер с сотрудниками доказал, что коллоидные системы, флокулирующие при нагревании, стабилизированы энтальпийно, по крайней мере ниже критической температуры флокуляции, а системы, флокулирующие при охлаждении, стабилизированы энтропийно, по крайней мере, выше критической температуры флокуляции. Иначе говоря, энтальпийно стабилизированные системы имеют тенденцию к потере устой-

чивости при нагревании, а энтропийно стабилизированные - флокулировать при охлаждении. По Нэпшеру, критическая температура флокуляции - это минимальная температура, обуславливающая флокуляцию дисперсий, стабилизированных энтальпийно, или максимальная температура, при которой происходит флокуляция дисперсий, стабилизированных энтропийно.

Новый подход к проблеме стабилизации коллоидов неионными полимерами развит недавно в работе [317]. Возникновение сил отталкивания здесь связывается с наличием в растворе свободного, неадсорбирующегося ВМС. Такая ситуация может иметь место в случае инертной поверхности или поверхности, которая отталкивает полимер, либо когда все адсорбционные центры на ней уже заняты. Средняя плотность звеньев здесь предполагается меньшей у поверхности, чем в объеме. Возникновение сил отталкивания при приближении поверхностей на расстояния, меньшие, чем удвоенные значения расстояния между центрами тяжести (центрами масс) макромолекул, приписывается различиям в свободной энергии смешения полимера с растворителем (рассчитанный по Флори - Кригбауму) в начальном и конечном состояниях системы.

#### 4.2.4. Сольватация дисперсной фазы

Адсорбция коллоидными частицами водорастворимых полимеров, содержащих в своем составе большое число гидрофильных групп, должна привести к значительной гидрофиллизации поверхности дисперсной фазы, а следовательно, и к появлению или усилению роли сольватационного фактора устойчивости. В то же время среди различных аспектов влияния ВМС на устойчивость коллоидных растворов этот фактор до недавнего времени не рассматривался.

Здесь следует отметить, что представления о сольватации дисперсной фазы как фактора агрегативной устойчивости коллоидных систем давно и прочно вошли в литературу [275, 276, 279, 318-323], хотя до сих пор однозначно не выяснены ни структура поверхностных сольватных слоев, ни физическая природа соответствующих им сил отталкивания [227-231, 324-332]. Считается, что сольватационный фактор устойчивости обусловлен наличием на поверхности полимолекулярных слоев растворителя с особыми (отличающимися от таковых в объеме) структурой и свойствами [227-231, 275, 276, 333]. Взаимодействие этих слоев вызывает появление между ними сил отталкивания, природа которых до конца не ясна. Скорее всего они обусловлены изменением статистического распределения молекул воды в зоне перекрытия (увеличением степени их упорядоченности) [331]. Современное состояние теории жидкого состояния не позволяет рассчитать величину указанных сил; она может быть оценена лишь косвенно - вычитанием из экспериментально найденной силы взаимодействия дисперсных фаз суммы сил

отталкивания двойного слоя и молекулярного притяжения, вычисленных теоретически [286]. Такие оценки удастся произвести пока лишь для небольшого числа модельных систем [257, 286].

Сольватация дисперсной фазы рассматривалась как важный или доминирующий фактор стабилизации не только гидрофильных золей [318 - 322, 332], но и гидрофобных систем, стабилизированных (гидрофилизированных) адсорбционными слоями низкомолекулярных ПАВ [275, 276].

О важной роли структурной составляющей расклинивающего давления в механизме стабилизации коллоидных растворов с полимерной добавкой свидетельствуют как данные о гидрофильности макромолекул стабилизаторов, так и данные о температурной зависимости устойчивости полимерсодержащих дисперсий. В работах [87-89] с помощью ЯМР высокого разрешения и спин-эхо показано, что в системе ПЭО - вода, ПМС - вода, КМЦ - вода существует три формы воды: прочно связанная с макромолекулами гидратационная сфера, состоящая из 2-3 молекул воды/звено, на границе которой происходит скачкообразное изменение многих свойств воды; полимолекулярного гидратного слоя из 16-20 молекул воды/звено, в котором подвижность молекул воды еще отличается от таковой в чистой жидкости, с постепенным переходом его свойств к таковым в объеме; воды, по всем свойствам соответствующей обычной жидкости. Таким образом, водорастворимые полимеры подобно гидрофильным твердым поверхностям [227-231, 327, 328, 333] оказывают структурующее действие на несколько молекулярных слоев воды.

Обнаруженные в [331] скачкообразные изменения порогов коагуляции гидрофобных золей, содержащих водорастворимые полимеры, с ростом температуры объясняются влиянием на устойчивость структурной составляющей расклинивающего давления, в частности самой структуры воды в формирующихся на поверхности полимолекулярных гидратных слоях. Удельный вес данного фактора стабилизации зависит от величины адсорбции частицами ПМС, степени гидратации макромолекулы-стабилизатора и других факторов.

#### 4.3. Механизм стабилизации реальных дисперсий неионными ПМС

Возможно двояко осуществить опытную проверку теорий взаимодействия адсорбированных макромолекул и раскрыть механизм стабилизации реальных дисперсий ПМС. Первый, более прямой путь - это непосредственные измерения сил отталкивания адсорбированных полимерных цепей и их сопоставление с соответствующими значениями, вычисленными теоретически. Второй путь состоит в сопоставлении опытных закономерностей стабилизации дисперсий полимерами (влияния величины адсорбции и молекулярной массы стабилизатора, ионной силы раствора

и других факторов) с таковыми, предсказанными на основе анализа потенциальных кривых взаимодействия полимерсодержащих частиц, построенных на основе найденных независимым путем параметров двойного электрического и адсорбционного полимерного слоев, входящих в уравнения той или иной теории.

#### 4.3.1. Энергия взаимодействия частиц с адсорбционным ВМС

Как следует из изложенного в предыдущей главе, суммарная энергия полимерсодержащих частиц в общем случае

$$\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_R + \Delta F_D + \Delta F_{St}, \quad (4.20)$$

$$\Delta F_D = \Delta F_{VR} + \Delta F_M, \quad (4.21)$$

здесь  $\Delta F_{St}$  - вклад структурной составляющей расклинивающего давления, который не может быть определен количественно, но которым при больших величинах адсорбции полимера, как будет показано, можно пренебречь.

В наших работах [14, 15, 24, 28, 257, 253, 255] приведены результаты расчета составляющих (и их сумм) энергии взаимодействия частиц йодиста серебра, сульфида сурьмы, полистирола и капля масла в воде, содержащих адсорбированные ПВС, ПЭО и МЦ, исходя из найденных независимыми методами параметров двойного электрического и адсорбционных полимерных слоев.

Вклады  $\Delta F_{VR}$  и  $\Delta F_M$  вычисляли по формулам теории Хесселлика - Фрая - Овербека (4.12) и (4.16) для различных - наиболее вероятных для данной системы - моделей связывания макромолекул с поверхностью; недеформированных статистических клубков, т.е.  $\langle r^2 \rangle = \bar{r}^2$  и  $\nu = r^2 N_A / M$ , где  $r^2$  - величина адсорбции, г/м<sup>2</sup>;  $N_A$  - число Авогадро (эта модель пригодна для случая адсорбции ПВС на поверхности масло/вода и МЦ на частицах  $AgI$  и  $S_2S_3$ ); равновеликих петель, т.е. условия приложимости уравнений (4.15) и (4.18); адсорбционного слоя с экспоненциальным распределением петель по размерам (модель адсорбционного слоя ПВС и ПЭО на поверхности гидрофобных частиц

$AgI$  и  $S_2S_3$ ). Для последних двух моделей число петель находили как  $\nu = n / \bar{r}$ , где  $n$  - количество связанных с единицей площади звеньев в виде петель, вычисленное как разность между величинами суммарной адсорбции и адсорбции в первом слое. Значение  $\langle r^2 \rangle$  адсорбированных цепей вычисляли как  $\langle r^2 \rangle = \alpha \bar{r}^2$ , воспользовавшись найденными ранее величинами  $\bar{r}$ ,  $l$  и  $\alpha$ . В соответствии с [142, 307] для использованных высокополимеров пренебрегли концентрацией хвостов по сравнению с концентрацией петель. Энергию притяжения рас-

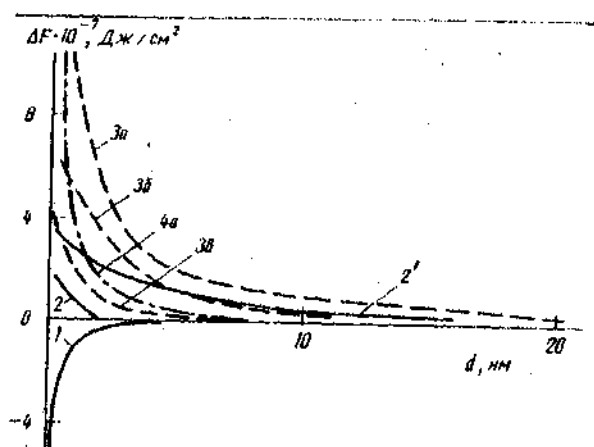


Рис.4.13. Различные составляющие энергии взаимодействия частиц  $AgI$ , адсорбированных 0,4 (в), 0,7 (с) и 1,0 (а)  $мг/м^2$  ПВС-12 с  $M = 2,2 \times 10^4$ : 1 -  $\Delta F_A$ ; 2 -  $\Delta F_R$  в 1 моль/дм<sup>3</sup>; 2' - в  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> растворе 1-1 зарядного электролита; 3 -  $\Delta F_M$ ; 4 -  $\Delta F_{VR}$

считывали в микроскопическом приближении для модели плоскопараллельных пластин по соотношению (4.1).

Энергию отталкивания ДС пластин находили по формуле, справедливой для  $\kappa d > 1$  [156]:

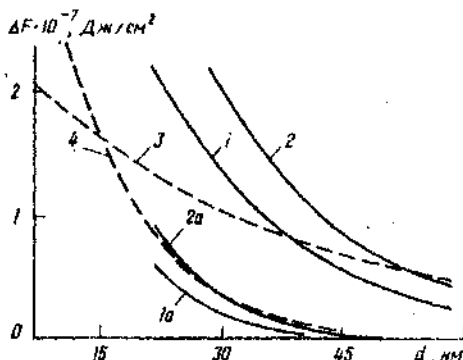
$$\Delta F_R = \frac{\kappa}{\lambda^2} f(Z); \quad Z = \frac{\kappa \phi_A}{\lambda T} \quad (4.22)$$

где  $\kappa$  - заряд противоиона;  $\kappa^{-1}$  - дебаевский радиус.

Величины штерновского потенциала  $\phi_A$  частиц йодида серебра и полистирола определяли по результатам диэлектрических и кондуктометрических измерений [24], а эффективным потенциалом частиц  $Sb_2S_3$  приняли поверхностный потенциал  $\phi_0$ , вычисленный из данных о плотности заряда поверхности [24]. Значения функции  $f(Z)$  взяты из приведенных в работе [156] таблиц.

Анализ изменения  $\Delta F_{VR}$  и  $\Delta F_M$  в функции межчастичного расстояния для  $AgI$ ,  $Sb_2S_3$  или полистирола, содержащих различные количества адсорбированного НМС (рис.4.13, 4.14), приводит к таким выводам [14, 15, 24, 28, 253, 255, 257]. Отталкивание за счет перекрытия и смешивания адсорбированных макроцепей проявляется на более далеких расстояниях, чем отталкивание, вызванное ограничением

Рис. 4.14. Различные составляющие энергии отталкивания частиц  $Sb_2S_3$ , адсорбированных 0,4 (1, 1a) и 0,6 (2, 2a) мг/м<sup>2</sup> метилцеллюлозы с  $M = 1,3 \cdot 10^5$ :  
1, 2 -  $\Delta F_M$ ; 1a и 2a -  $\Delta F_{VR}$ ; 3 -  $\Delta F_R$  в  $10^{-4}$  М;  
4 - в  $10^{-5}$  М растворе I-I зарядного электролита



их объема. Обусловлено это тем, что первый эффект возникает, как только начинается взаимное проникновение расположенных на противоположных стенках звеньев, для проявления второго (сжатия гибкой полимерной цепи) требуется достаточное приближение второй (ограничивающей) поверхности. Значения  $\Delta F_{VR}$  и  $\Delta F_M$  увеличиваются как с ростом адсорбции полимера (вследствие удлинения адсорбированных хвостов и петель), так и по мере приближения поверхностей (из-за вовлечения во взаимодействие как возрастающего числа звеньев длинной цепи, так и более коротких петель). Вклад осмотических эффектов в случае адсорбции метилцеллюлозы и поливинилоксида больше, чем поливинилового спирта, поскольку вода для первых является лучшим растворителем ( $\Delta F_M \sim \alpha^2$ ). Расчеты показывают также, что с ростом молекулярной массы полимера - при одной и той же величине адсорбции и одинаковой ионной силе раствора - отталкивание адсорбированных макромолекул увеличивается, несмотря на то что толщина полимерной оболочки при этом одинакова. Это обусловлено неодинаковой концентрацией петель в адсорбционном слое для образцов различной молекулярной массы. Таким образом, теория ХФО объясняет наблюдаемый на опыте рост стабилизирующего действия полимеров от увеличения их молекулярной массы.

Сопоставление  $\Delta F_R$  и  $\Delta F_D$  позволило оценить также вклады различных сил в отталкивание реальных частиц, содержащих адсорбированное ВМС. Как видно из рис. 4.13, 4.14, в концентрированном растворе электролита стабилизация золя во всех случаях определяется только полимерной составляющей, поскольку ДС здесь локализован внутри полимерной оболочки. В случае же разбавленных растворов электролитов вклады  $\Delta F_R$  и  $\Delta F_D$  в отталкивание частиц зависят от величины адсорбции ВМС: по мере уменьшения концентрации соли (утолщения ДС) и снижения  $\Gamma$  (уменьшении длины петель) будет увеличиваться вклад отталкивания ДС (см. рис. 4.13, 4.14).

Таким образом, взаимодействие частиц с адсорбционным слоем ВМС



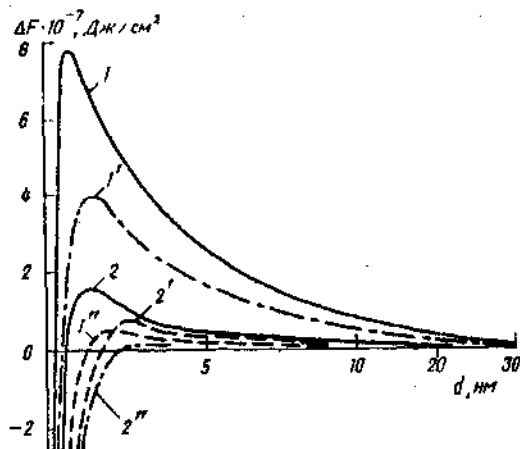


Рис. 4.15. Потенциальные кривые взаимодействия частиц  $Sb_2S_3$ , адсорбированных  $1 \text{ мг/м}^2$  (1, 1' и 1'') и  $0,4 \text{ мг/м}^2$  (2, 2', 2'') ПЭС-12 с  $M=2,2 \cdot 10^4$ ; 1, 2 -  $\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_R + \Delta F_{VR} + \Delta F_M$ ; 1', 2' -  $\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_R + \Delta F_{VR}$  и 1'', 2'' -  $\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_R + \Delta F_{VR}$  (вклады отталкивания полимерных цепей вычислены для модели экспоненциального распределения адсорбированных петель по размерам)

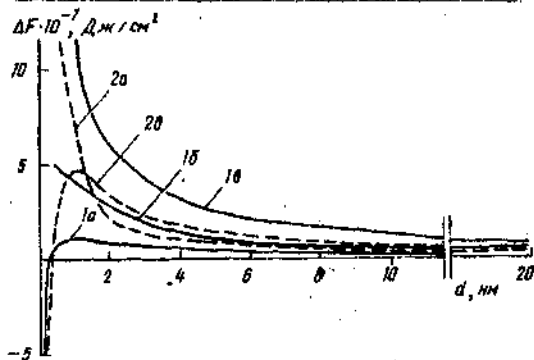


Рис. 4.16. Потенциальные кривые взаимодействия частиц йодида серебра, адсорбированных  $0,4$  (а),  $0,7$  (б) и  $1,0$  (в)  $\text{мг/м}^2$  ПЭС с  $M=2,2 \cdot 10^4$  (12% ацетатных групп):  
1 -  $\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_R + \Delta F_M$ ; 2 -  $\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_R + \Delta F_{VR}$

определяется не только балансом сил ван-дер-Ваальсовского притяжения и отталкивания полимерных цепей, как это часто предполагают [3, 306, 308, 310]. Этот частный случай имеет место лишь в концентрированных растворах электролитов, когда толщина ДС много меньше эффективной толщины полимерного покрытия  $h$ ; при  $x^{-1} > h$  будет наблюдаться противоположная картина.

Суммированием  $\Delta F_A$ ,  $\Delta F_R$  и  $\Delta F_D$  были построены потенциальные кривые взаимодействия частиц с адсорбированными ПВС, ПЭО и КМЦ [14, 15, 24, 28, 253, 255, 257]. Показано (рис. 4.15, 4.16), что с ростом адсорбции ИМС высота барьера между частицами существенно увеличивается, что и служит объяснением образования высокоустойчивых золей в присутствии указанных полимеров. Сопоставление результатов теоретических расчетов с опытными данными по стабилизации показывает, что скачкообразный рост устойчивости золей наступает при приблизительно тех же величинах адсорбции ( $\geq 0,5-0,7$  мг/м<sup>2</sup>), при которых на пути сближения частиц появляется значительный, достаточный для стабилизации коллоидного раствора, барьер. Теория ХФО правильно предсказывает также зависимость стабилизирующего действия полимеров от их молекулярной массы. В то же время данная теория в чистом виде неприменима для описания стабилизации дисперсий добавками неионных полимеров в разбавленных растворах электролитов при ином, чем предполагалось выше, распределении плотности звеньев в адсорбционном слое; она не учитывает изменения взаимодействия полимера с растворителем при адсорбции, трудно разделить вклады во взаимодействие эффектов ограничения объема и осмотического эффекта.

Итак, на основе общего подхода физической теории устойчивости ДДФО — учета баланса сил притяжения и отталкивания между частицами — и с привлечением теории ХФО удается теоретически обосновать многие опытные закономерности стабилизации дисперсий добавками неионных полимеров и определить вклад различных факторов в устойчивость полимерсодержащих систем.

Как показано в работах [279, 331], зависимость порогов коагуляции различных противоионов от температуры для золей  $As_2S_3$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Al$  и  $AgI$ , содержащих добавки ПЭО, ПВС, КМЦ и желатины, характеризуется существенным снижением устойчивости с ростом  $t$  и появлением на кривых  $\gamma(t)$  скачкообразных изменений в интервале 32–40°C (рис. 4.17). Для этих же золей без полимерной добавки аналогичные изменения стабильности с ростом температуры не выявлены [24, 158]. Поэтому отмеченные особенности влияния температуры на устойчивость в первом случае естественно связать с изменением природы поверхности частиц вследствие адсорбции на них гидрофильных веществ.

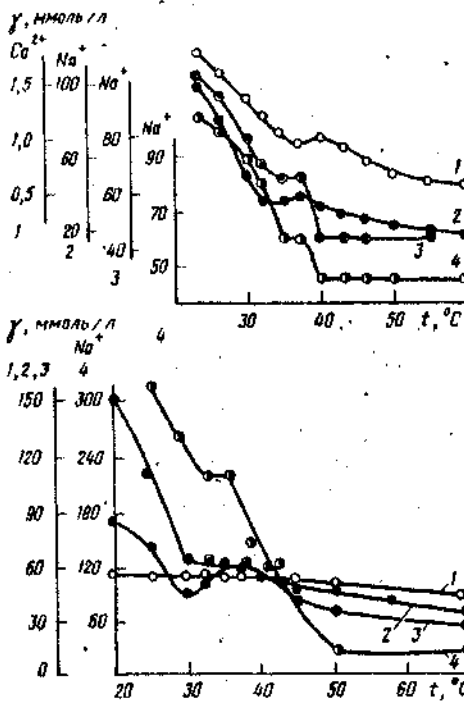


Рис.4.17. Зависимость коагулирующей концентрации противоионов для золя сульфида сурьмы от температуры без добавок полимера (1) и с добавкой 2,5 (2), 5,0 (3) и 11,0 (4) мг/дм<sup>3</sup> ПЭС с  $M=4,1 \cdot 10^4$

Общее снижение  $\gamma$  с ростом  $t$  обусловлено, очевидно, постепенной дегидратацией частиц и утоньшением окружающей частицы лиосферы. В этих же работах показано, что из многочисленных факторов влияния температуры на устойчивость полимеросодержащих дисперсий в узком интервале температуры скачкообразные изменения может претерпевать только структура воды в поверхностных гидратных слоях; на это указывают и аномальные изменения многих свойств пристенной воды в этом же интервале температур [324]. Отсюда можно сде-

лать вывод, что в механизме стабилизации дисперсий водорастворимыми полимерами определенную роль играет и гидратация частиц.

Как указывалось, количественно оценить вклад сольватации частиц в механизм стабилизации полимеросодержащих дисперсий пока невозможно. Однако совокупность опытных данных по стабилизации и их сопоставление с результатами адсорбционных измерений позволяют сделать качественные оценки. По-видимому, в случае дисперсий с небольшой добавкой полимера, т.е. при малых толщинах адсорбционного слоя ЛМС, вклад структурной составляющей расклинивающего давления соизмерим со вкладом других факторов стабилизации. На это указывают, в частности, результаты изучения температурной зависимости устойчивости полимеросодержащих гидрофобных золей. В то же время при больших содержаниях высокомолекулярного вещества в системе, когда наступает резкое возрастание устойчивости, сольватация дисперсионной фазы является подчиненным фактором стабилизации по сравнению со стерическим оттал-

живанием. Об этом говорят, например, нечувствительность к температуре высокостабильных полимерсодержащих золей, невозможность их коагулировать добавлением концентрированных растворов солей. В этом и состоит отличие коллоидных растворов, защищенных низкомолекулярными ПАВ, с одной стороны, от водорастворимых полимеров — с другой. В первом случае разрушение граничных сольватных слоев (добавлением дегидратирующих агентов, повышением температуры и др.) приводит к коагуляции [275, 276], тогда как во втором такой эффект не достигается.

#### 4.3.2. Прямые измерения сил отталкивания между адсорбированными ВМС

Немногочисленность публикаций по непосредственному измерению сил отталкивания между адсорбированными макромолекулами отражает трудности экспериментального изучения этих систем. Удобными объектами для этой цели являются тонкие водные пленки, стабилизированные адсорбционным слоем ВМС, толщину которых удается довольно точно измерить оптическими методами. Кроме того, изменяя гидростатическое давление, можно получить зависимость силы взаимодействия поверхностей (и ее отдельных составляющих при постоянстве или малом вкладе остальных компонентов силы) и толщины разделяющего их зазора. Здесь уместно отметить, что именно на примере жидких пленок была впервые установлена зависимость ионно-электростатических сил, возникающих при перекрытии двойных слоев, от межчастичного расстояния и количественно проверены основные выводы теории ДЛФО [287, 334].

Условие равновесия в жидкой пленке определяется как [287]:

$$P_A + P_R + P_D + P_H = 0, \quad (4.23)$$

где  $P_A$  — сила ван-дер-ваальсовского притяжения;  $P_R$  — сила отталкивания двойных слоев;  $P_D$  — сила отталкивания адсорбированных макромолекул,  $P_H$  — гидростатическая сила.

В работах [256, 257, 335, 336] приведены результаты измерения равновесных толщин пленок воды между каплями масла, стабилизированных адсорбционными слоями поливинилового спирта. Толщины пленок  $h$  определяли методом интерференции света [287, 334]. Найденные значения  $h$  в относительно концентрированных растворах электролитов (когда толщина адсорбционного слоя много больше эффективной толщины ДС) оказались заметно больше удвоенных величин радиуса инерции или эффективной гидродинамической сферы  $R_H$  макромолекулярных клубков в растворе, вычисленных из данных измерения вязкости. Высокие значения толщин пленок ПЭС — до 80–90 нм — авторами [335] объясняются наличием в адсорбционном слое длинных хвостов, которые мало изменяют гидродинамический радиус клубка, но дают о себе сильно

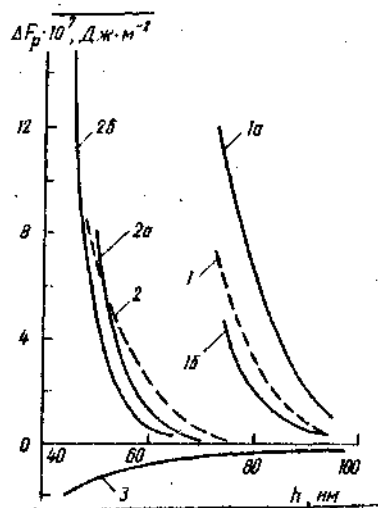


Рис.4.18. Зависимость стерического отталкивания связанных с поверхностью масло/вода ПВС с  $M = 1,43 \cdot 10^5$  (1) и  $4,25 \cdot 10^4$  (2) и  $\Delta F_p$  (3):

Пунктирные линии – экспериментальные кривые, сплошные – рассчитанные кривые по ХФФ для образцов 0,30 (1/1a), 0,40 (2/1a), 0,40 (1/2a) и 0,60 (2/2a), где числитель – доля звеньев в виде хвостов, знаменатель – число хвостов, приходящееся на полимерную молекулу (по данным Ликлема и ван Флит)

знать при приближении второй поверхности. Для объяснения  $h > 2R_p$  мы [257] предположили, что равновесная толщина пленок определяется не только толщиной адсорбированных макромолекул, но и толщиной связанных с ними полимолекулярных гидратных слоев,

которая может достигнуть десятков нанометров [87–89]. В работе [256] показано также, что толщины адсорбционного слоя ПВС в эмульсионных пленках незначительно зависят от молекулярной массы полимера (для различных образцов ПВС, стабилизирующих эмульсии циклогексана в воде, они составляют 31–35 нм), но существенно изменяются при изменении природы неводной фазы.

Ликлема и ван Флит [335] измерили гидростатическую силу, которую необходимо приложить к горизонтальным пленкам, стабилизированным ПВС, чтобы компенсировать стерическое отталкивание адсорбированных макромолекул при приближении поверхностей в условиях малости вклада  $P_A$  и  $P_B$  во взаимодействие, т.е. когда  $P_p = P_h$ . Экспериментальные зависимости равновесной толщины от расклинивающего давления (стерического отталкивания) свидетельствуют о том, что по мере увеличения молекулярной массы полимера резкий рост  $P_p$  начинается на все более далеких межчастичных расстояниях (рис.4.18). Опытные кривые  $P_p(d)$  для ряда образцов стабилизатора близки к соответствующим теоретическим зависимостям, вычисленным по Хессадинку – Фрау – Овербеку в предположении, что взаимодействие адсорбированных макромолекул осуществляется за счет длинных хвостов; распределение хвостов по размерам в адсорбированном состоянии такое же, как в объеме. Отсюда был сделан вывод, что простирающиеся в объем длинные хвосты играют определяющую роль в стерическом отталкивании адсорбированного поливинилового спирта.

Аналогичные зависимости  $P_p(d)$  были найдены и для других образцов ПВС, стабилизирующих водные пленки в симметричных эмульсиях

масла в воде [257, 336, 337]. Обнаруженный в [257] более крутой рост  $\rho_p$  при сближении поверхностей по сравнению с вычисленными теоретически по ХФО был объяснен тем, что эта теория не учитывает той энергии, которая затрачивается на выдавливание молекул воды из зазора между утончающимися стенками пленки, т.е. не учитывает возможного вклада структурной составляющей расклинивающего давления.

Выражая относительное изменение толщины пленок как функцию давления, авторы [336] получили линейную зависимость  $h/h_0(\rho_p)$  до значений  $h/h_0 \approx 0,3$ . Показано также, что эта зависимость малочувствительна к молекулярной массе стабилизатора — ПВС. При дальнейшем взаимном проникновении адсорбированных макромолекул энергия отталкивания растет сильнее. Как в этой, так и в линейной областях деформация адсорбционных слоев обратима и она не зависит от длительности деформации, т.е. во время деформации не происходило взаимного сплетения макромолекул в клубок или их десорбция. Линейность связи между давлением в начальной стадии взаимного проникновения показывает, что во внешних областях адсорбционного слоя нет больших градиентов концентрации сегментов (звеньев), что соответствует модели Хуве [130-133] для распределения плотности звеньев как функции расстояния для макромолекул с высокой энергией адсорбции. В этом случае существуют значительный градиент плотности звеньев вблизи границы фаз и слабый спад в направлении объема раствора.

В работе [336] показано также, что при приближении поверхностей экспериментальные значения  $\rho_p$  возрастают медленнее, чем теоретические по Хесселлинку — Фрау — Овербеку; это может быть обусловлено тем, что реальная концентрация звеньев во внешней части адсорбционного слоя ПВС более высока, чем это предполагается в теории.

Авторы [337] измерили стерическое отталкивание различных образцов поливинилового спирта, адсорбированных на поверхности масло/вода и кварцевых нитей, в зависимости от удельной адсорбции полимера, молекулярной массы образца, природы и концентрации прибавленных электролитов. Сделан вывод, что лишь незначительная часть хвостов макромолекулы (1 хвост на  $30 \text{ нм}^2$  со средним числом звеньев в хвосте  $n = 500$  или 1 хвост на  $20 \text{ нм}^2$  с  $n = 800$ ) ответственна за стерическое отталкивание. С уменьшением числа неомыленных ацетатных групп в молекуле толщина адсорбционного слоя растет, но стерическое отталкивание уменьшается. Обнаружено также, что при увеличении концентрации АСГ в растворе от  $10^{-3}$  до 2 М резкий рост  $\rho_p$  начинается при все более коротких межчастичных расстояниях. В соответствии с теорией ХФО [319] это свидетельствует о том, что вклад осмотического эффекта в стерическое отталкивание уменьшается с ростом содержания электролита в системе. К такому же эффекту при неизменной концентрации

добавленных солей приводит переход в лиотропном ряду от хлорида рубидия к хлориду лития.

В работе [338] развит другой подход к изучению стерического отталкивания между адсорбированными макромолекулами; он основан на том предположении, что взаимодействие можно характеризовать как избыток осмотического давления ( $\Pi$ ) изотропной дисперсной системы. Иначе говоря, потенциальная энергия взаимодействия частиц выражается через  $\Pi (=P)$ . Показано, что экспериментальная зависимость  $\Pi$  от объемной доли  $\varphi_c$  полиметакриловых частиц, стабилизированных поли-1-2-стеариновой кислотой в додекане, в области  $\varphi_c = 0,5-0,6$  близка к теоретически вычисленной как  $P = P_A + P_D$ , где  $P_A$  рассчитывали по Гамакеру, а  $P_D$  — по статистической теории Флори — Кригбаума (см. соотношение (4.8)). При более высоких  $\varphi_c$  экспериментальные значения  $\Pi$  выше теоретических, т.е. адсорбированный слой меньше подвергается сжатию, чем предсказывает теория, предполагающая равномерное распределение плотности звеньев в адсорбционном слое. Отсюда делается вывод, что на самом деле концентрация звеньев во внешней части полимерной оболочки меньше, чем во внутренней.

Таким образом, прямые измерения сил отталкивания между адсорбированными макромолекулами позволяют, во-первых, судить о характере распределения полимерных звеньев по сечению адсорбционного слоя ВМС; во-вторых, определить механизм стабилизации полимерсодержащих дисперсий в различных условиях и, в-третьих, служат инструментом опытной проверки развитых теорий взаимодействия адсорбированных полимерных цепей.

## Глава 5. ФЛОКУЛЯЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Высокомолекулярные соединения являются не только хорошими стабилизаторами, но и весьма эффективными флокулянтами дисперсных систем. Высокая флокулирующая способность ВМС широко используется для очистки природных и сточных вод от коллоидных примесей, для концентрирования и обезвоживания промышленных суспензий, улучшения фильтрационных характеристик осадков и структуры почв и т.п.

Агрегацию частиц вследствие их взаимодействия (связывания) через макромолекулы (ионы) адсорбированного реагента обычно называют флокуляцией в отличие от термина "коагуляция", под которой понимают образование агрегатов в результате нарушения устойчивости коллоидных растворов при добавлении к ним неорганических электролитов [339-342]. Образующиеся вследствие флокуляции крупные агрегаты (флокулы) обладают значительной рыхлостью и фильтруемостью, в отличие от компактных коагулятов, формирующихся при коагуляции. Флокуляция, как правило, процесс необратимый; в этом случае невозможно путем уменьшения содержания в растворе реагента (как это наблюдается при коагуляции) осуществить пептизацию (редиспергирование) осадка.

Первоначально для целей флокуляции применялись природные соединения. Вытяжки из некоторых растений использовали для очистки воды еще до н.э. в Индии, а яичный белок - для осветления вина в древней Греции. В 1951 г. Ла Мер [339] предложил картофельный крахмал для ускорения седиментации и обезвоживания шламов уранового производства и фосфорсодержащих руд. С тех пор начались интенсивные исследования по синтезу и технологическому применению флокулянтов различного химического строения, и к настоящему времени их число достигает нескольких сот наименований.

Высокомолекулярные флокулянты обычно подразделяют на три группы: неорганические вещества (активная кремниевая кислота), вещества природного происхождения (крахмал и его производные, агар-агар, протеины, декстрины, производные целлюлозы, альгинат натрия и др.) и синтетические органические полимеры (полиэтиленоксид, полиэтиленгликоль, по-



акриламид, сополимеры акрилонитрила и т.д.) [342, 343]. Более широкое применение нашел последний класс флокулянтов, так как эти полимеры имеют обычно большую молекулярную массу, чем природные; введением в них различных заместителей, функциональных групп и сополимеров легче варьировать их химический состав, пространственную структуру и заряд, а следовательно, и флокулирующую способность. Кроме того, их производство обходится дешевле, чем выделение реагентов из природных соединений [342]. Описание способов синтеза, химического строения и свойств флокулянтов не входит в задачу данной работы; по этим вопросам см., например, [342-344].

Несмотря на то, что за последние 20 лет появилось огромное число работ, посвященных синтезу новых флокулянтов и изучению влияния различных факторов на условия флокуляции ими дисперсий, до сих пор в подборе и применении высокомолекулярных соединений для этих целей господствует эмпирический (полуэмпирический) подход. Это обусловлено, во-первых, многообразием факторов, ответственных за устойчивость полимерсодержащих дисперсий; во-вторых, тем, что подавляющее большинство работ в этой области выполнено на практически важных, но несодержательно охарактеризованных системах, что затрудняет количественную интерпретацию полученных результатов, и, в-третьих, тем, что для исследования этих систем применялись в основном достаточно грубые косвенные методы.

В данной главе рассмотрены коллоидно-химические основы флокуляции дисперсий водорастворимыми полимерами, так как в имеющихся монографиях изложены в основном лишь прикладные аспекты этого вопроса [341-344].

#### 5.1. Закономерности флокуляции

Высокомолекулярные вещества — весьма эффективные флокулянты дисперсных систем; незначительные добавки ВМС могут радикально снижать агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсий. В то же время необходимо иметь в виду, что в зависимости от количества добавленного вещества ( $C_p$ ) и условий его внесения один и тот же полимер может вызывать как уменьшение (обычно при низких  $C_p$ ), так и увеличение (при высоких концентрациях полимера) стабильности дисперсий.

Эффективность флокуляции характеризуется, по меньшей мере, тремя параметрами (рис. 5.1) — глубиной минимума на кривых устойчивости — концентрация полимера (она свидетельствует о степени осветления дисперсии за данный промежуток времени), минимальной концентрацией  $C_{min}$ , вызывающей максимальную флокуляцию, и протяженностью области дестабилизации (чем больше интервал  $C_p$ , в котором проис-

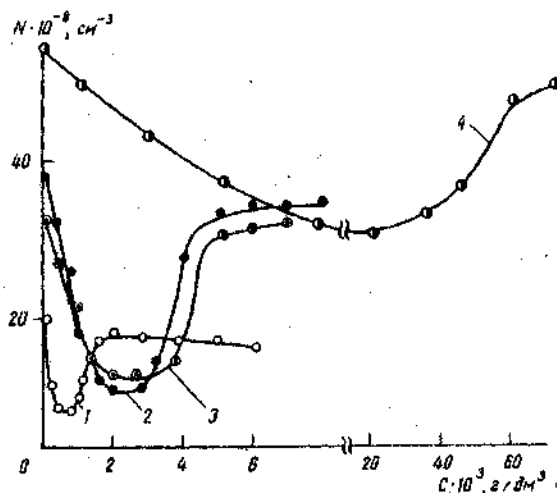


Рис. 5.1. Зависимость числа частиц в латексе полистирола от концентрации в нем ГМВП с  $M = 1.4 \cdot 10^5$  при содержаниях дисперсной фазы (10,75) (1), 53,75 (2), 107,5 (3) и 1075 (4) мг/дм<sup>3</sup>.

ходит интенсивная флокуляция, тем легче управлять этим процессом и тем меньше опасность ухудшения агрегации частиц при незначительном отклонении от оптимальной дозы реагента). Иногда флокулирующую способность полимера характеризуют отношением  $\Phi = V / C_{min}$ , где  $V$  — скорость осветления суспензии;  $C_{min}$  — минимально необходимая для этого концентрация ВМС [345]. Поэтому хорошими флокулянтами следует считать полимеры, удовлетворяющие всем трем перечисленным требованиям: максимальной очистке системы от дисперсных частиц, минимальному расходу реагента и обеспечению достаточно большой протяженности области флокуляции.

Флокулирующее действие ВМС зависит от ряда факторов: природы и количества добавляемого полимера, его молекулярной массы и заряда, условий введения реагента, содержания в системе дисперсной фазы и электролитов и др. Проанализируем вкратце их влияние на флокуляцию дисперсий высокомолекулярными соединениями.

**Природа флокулянта.** Флокулянтами дисперсий могут служить ВМС, которые обладают достаточно высокой молекулярной массой, хорошо адсорбируются частицами и при этом растворяются в дисперсионной среде. В литературе распространено мнение, что линейные полимеры или полимеры со слегка изогнутой цепью являются лучшими флокулянтами, чем

клубкообразные макромолекулы [345, 341-343]. Этим, в частности, объясняют усиление флокулирующего действия полиакриламида (ПАА) в результате его частичного (30%-го) щелочного гидролиза [172, 346]: повышение при этом заряда вдоль макроцепи вследствие диссоциации карбоксильных групп способствует увеличению размеров макромолекулярного клубка. В то же время известно, что неконный гибкоцепной (клубкообразный) полиэтиленоксид с длиной сегмента Куна  $l_s = 0,8$  нм является отличным флокулянтom многих дисперсий [7, 280-282, 347]. С другой стороны, хорошей флокулирующей способностью обладают жесткоцепные полисахариды (например, соли карбоксиметилцеллюлозы [159]) со значением  $l_s$  порядка 30-35 нм. Это говорит о том, что флокулирующее действие ИМС зависит не столько от жесткости макромолекулярного клубка, сколько от его размеров в растворе, которые определяются как природой полимера, так и его молекулярной массой и зарядом.

Важным фактором, определяющим возможность флокуляции, является достаточно прочное связывание макромолекулы с частицами, чему способствует образование водородных связей или химических соединений между активными центрами поверхности и функциональными группами реагента [3]. В то же время образование большого числа контактов макромолекулы (иона) с поверхностью, приводящее к значительной деформации полимера при адсорбции и образованию достаточно тонкого адсорбционного слоя, ухудшает условия для флокуляции. Более прочная адсорбция (с образованием, по-видимому, большого числа адсорбционных связей) сополимеров метакриловой кислоты с частицами каолина по сравнению с сополимерами метакриламида и является, вероятно, причиной худшего флокулирующего действия первого вещества по сравнению со вторым [348]. Таким образом, влияние природы ИМС на флокуляцию в значительной мере определяется характером адсорбционных взаимодействий макромолекулы с поверхностью частиц. При этом нельзя не учитывать и другие виды взаимодействий в сложной полимерсодержащей системе (полимер - растворитель, полимер - полимер, поверхность - растворитель), влияющие на характеристики адсорбционных слоев ИМС и соответственно условия флокуляции дисперсий полимером.

Доза флокулянта. Процессы стабилизации и флокуляции дисперсий высокомолекулярными веществами взаимосвязаны. Обычно по мере повышения содержания полимера в системе ее устойчивость сначала снижается (флокуляция), а затем возрастает (стабилизация). Ширина зон флокуляции и стабилизации зависит от многих факторов: химической природы, молекулярной массы реагента, концентрации дисперсионной фазы, содержания в системе электролитов и др.

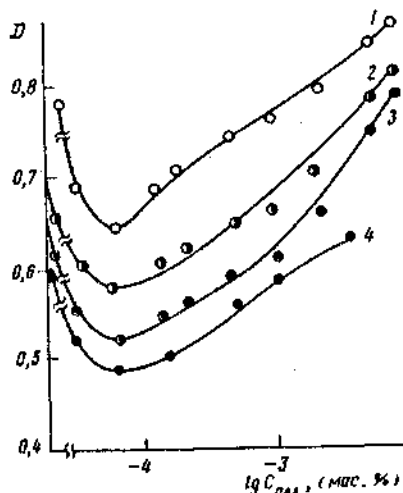


Рис.5.2. Зависимость оптической плотности суспензий мanganита от содержания в них негидролизованного (1-3) и гидролизованного (4) полиакриламида:  
1 - продолжительность от начала осаждения дисперсий 10; 2 - 20; 3 - 30 мин

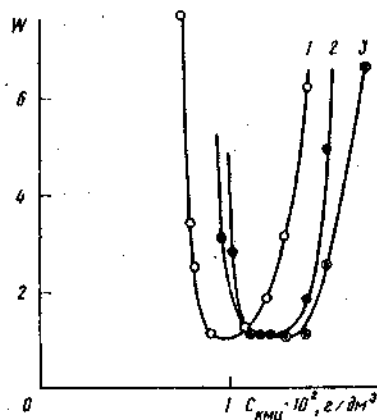


Рис.5.3. Зависимость фактора замедления коагуляции золя  $FeO(OH)$  от содержания в нем  $KMnO_4$  156/250 (1),  $KMnO_4$  86/800 (2) и  $KMnO_4$  82/327 (3) (числитель дроби показывает степень полимеризации, а знаменатель - степень замещения гидроксильных групп в молекуле  $KMnO_4$  карбоксиметильными)

На рис.5.2 показано изменение оптической плотности суспензий в  $MnO_2$  в зависимости от содержания в ней различных образцов ПАА [173].  
рис.5.3 иллюстрирует зависимость устойчивости положительного золя  $FeO(OH)$ , характеризуемой фактором замедления коагуляции  $W$ , от концентрации добавленных солей карбоксиметилцеллюлозы [159].

Нисходящие ветки этих кривых соответствуют области флокуляции дисперсии, восходящие - области стабилизации. Приведенные примеры - типичные зависимости изменения устойчивости дисперсий в присутствии возрастающих добавок ВМС. Аналогичные изменения устойчивости были обнаружены при добавлении к зольм золота и йодида серебра, полистирольному латексу - полиэтиленоксидов, поливиниловых спиртов (ПВС), сополимеров винилпирридина с бутилметакрилатом и др. полимеров [7, 24, 220-223, 349, 350]. Через явно выраженный максимум (соответствующий минимальной устойчивости) проходят изменения скорости седиментации, фильтрации и объема осадков суспензий флюорита, кальцита, корунда, карбонатного шлама и других минеральных дисперсий в зависимости от концентрации ВМС в дисперсии [3, 282, 351-353].

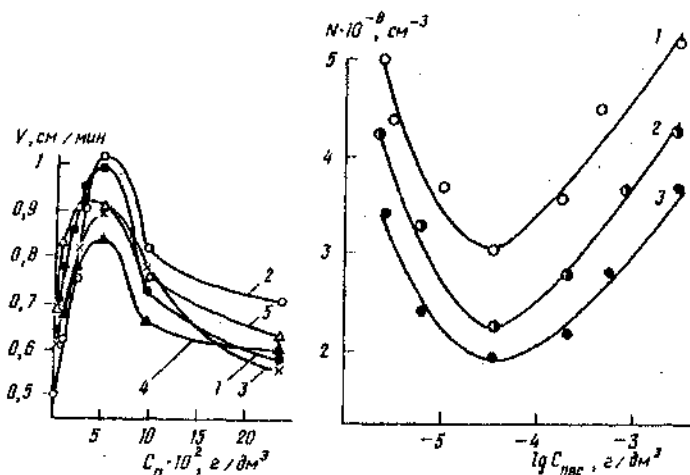


Рис.5.4. Зависимость скорости седиментации суспензий карбоната кальция от содержания в системе ПЭО с  $M = 7,6 \cdot 10^5$  (1),  $9 \cdot 10^5$  (2),  $1 \cdot 10^6$  (3),  $1,5 \cdot 10^6$  (4) и  $2,0 \cdot 10^6$  (5) (концентрация твердой фазы 200 г/дм<sup>3</sup>)

Рис.5.5. Зависимость числа частиц в золе золота от содержания в нем ПВС-12 с  $M = 2,2 \cdot 10^7$  (1), ПВС-2 с  $M = 4,1 \cdot 10^7$  (2) и ПВС-12 с  $M = 5,9 \cdot 10^7$  (3)

Молекулярная масса флокулянта. Флокулирующая способность неионных полимеров и одновременно заряженных полиэлектролитов, как правило, возрастает с увеличением степени их полимеризации, что приводит к уменьшению оптимальной флокулирующей дозы реагента [3, 7, 220-223, 349, 354]. Такой эффект был обнаружен, например, при одновременном добавлении к полистирольному латексу и золю  $AgI$  полиэтиленоксидов [3, 349], к суспензии карбоната кальция и каолина - полиакриламида [353] и др.

В то же время для ВМС, заряженных противоположно частицам, молекулярная масса играет меньшую роль; эффективность этих веществ в большей мере зависит от величины заряда макромолекулы [354]. Например, в работах [3, 340] показано, что суспензии отрицательно заряженных частиц кремнезема могут быть сфлуктурированы лишь высокомолекулярными образцами анионных полиэлектролитов (с  $M = 10^6 - 10^7$ ), тогда как подобный эффект достигается добавкой катионных полиэлектролитов с молекулярной массой лишь  $10^3 - 10^5$ .

Рядом исследователей была обнаружена экстремальная зависимость флокулирующего действия ВМС от их молекулярной массы. Например, сте-

пень флокуляции дисперсии фосфата кальция, характеризующая скоростью фильтрации, с ростом молекулярной массы добавляемого ПАА проходит через максимум [355]. Нами [282] также обнаружена проходящая через максимум зависимость скорости седиментации суспензий карбоната кальция от степени полимеризации введенного полиэтиленоксида (рис.5.4). В некоторых случаях при добавлении полиэтиленоксида и поливинилового спирта к золям Au и AgI по методу "двойной добавки" оптимальная доза флокулянта несущественно зависит от молекулярной массы [7, 349, 356] (рис.5.5).

Столь неодинаковое изменение флокулирующего действия полимеров от их молекулярной массы определяется рядом факторов [357]: 1) механизмом протекания данного процесса; 2) степенью приближения к равновесию адсорбции БМС; 3) зависимостью толщины адсорбционного слоя от молекулярной массы реагента. В тех случаях, когда флокуляция является результатом нейтрализации заряда поверхности, молекулярная масса полимера играет меньшую роль. В случае флокуляции по механизму "мостикобразования" и в условиях недостигнутого равновесия адсорбции БМС зависимость степени флокуляции от молекулярной массы выражена отчетливо. И наоборот, при флокуляции по этому же механизму "голых" частиц и частиц с равновесным адсорбционным слоем БМС степень флокуляции мало зависит от молекулярной массы [7, 356]. В последнем случае средний размер простирающихся в раствор петель и хвостов адсорбированных макромолекул примерно одинаков, что создает одинаковые условия для флокуляции. Этот вывод хорошо согласуется с нашими результатами, согласно которым изменения  $\zeta$ -потенциала частиц золота и AgI в результате адсорбции ПЭО и ПВС и вычисленные из этих данных толщины адсорбционного полимерного слоя мало зависят от молекулярной массы полимера [23, 24] (гл.3).

Влияние концентрации дисперсной фазы. В ряде работ показано, что в разбавленных дисперсиях между концентрацией твердой фазы и количеством полимера, вызывающим максимальную флокуляцию, существует прямо пропорциональная зависимость. Такая зависимость наблюдалась, например, при флокуляции зольей золота добавками ПЭО в интервале концентраций твердой фазы от 0,24 до 48 мг/дм<sup>3</sup> [7, 24], при седиментации суспензий карбонатного шлама с содержанием твердой фазы до 400 г/дм<sup>3</sup> этим же полимером [282] и др. Подобная зависимость служит косвенным свидетельством поглощения частицами всего введенного в дисперсию БМС в тех его концентрациях, которые соответствуют области флокуляции. Для некоторых систем это доказано независимыми адсорбционными измерениями и является подтверждением вывода о наступлении флокуляции приблизительно при одной и той же степени покрытия поверхности по-

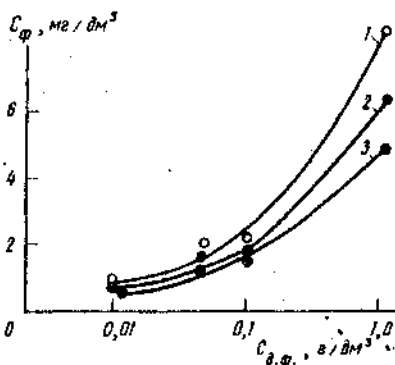


Рис.5.6. Зависимость флокулирующей концентрации ПМВП от содержания дисперсной фазы в латексе полистирола:

1 — молекулярная масса поли-  
электролита  $1,4 \cdot 10^5$ ; 2 —  $4,3 \cdot 10^5$ ;  
3 —  $9,3 \cdot 10^5$

лимером. Однако такая простая зависимость между содержанием твердой фазы и оптимальной дозой флокулянта наблюдается далеко не всегда. В работе [221] показано, что критическая концентрация катионного флокулянта (поли-2-метил-5-винилпиридинхлорида) в полисти-

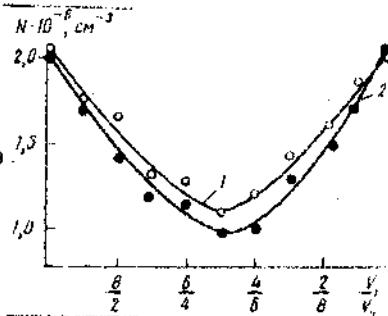
рольном латексе, превышение которой не приводит к дальнейшему ускорению агрегации частиц, изменяется не пропорционально  $C_{д.ф.}$ , а гораздо медленнее: при увеличении содержания дисперсной фазы на два порядка соответствующие флокулирующие концентрации ПМВП возрастают лишь на порядок (рис.5.6). Поскольку рост  $C_{д.ф.}$  без полимерной добавки не приводит к увеличению степени агрегации, можно предположить, что связывание первичных частиц полимером в агрегаты в разбавленных и концентрированных дисперсиях происходит несколько отличным способом [221]. По-видимому, с ростом содержания твердой фазы в дисперсии количество макромолекул в агрегате, приходящееся на определенное число частиц, уменьшается.

Влияние условий внесения полимера. Флокулирующее действие ПМС зависит не только от его концентрации в дисперсии, но и от способов его внесения. Имеющиеся на этот счет данные свидетельствуют об улучшении флокулирующего действия полимера при его добавлении в две стадии и практически равными порциями [282, 353]. Вероятно, это связано с тем, что флокулы, образовавшиеся после первоначального прибавления полимера, флокулируются макромолекулами, внесенными со второй добавкой; образовавшиеся при этом вторичные флокулы превосходят по своим размерам первичные и оседают с большей скоростью.

На примерах флокуляции золя йодистого серебра поливиниловым спиртом и золей  $Al$  и  $AgI$  полиэтиленоксидом было показано [7, 70, 349, 356], что наилучший эффект наблюдается при введении полимера в дисперсию по методу "двойной добавки", заключающемуся в том, что вся доза реагента добавляется к половине объема золя, а через некоторое время этот раствор сливается со второй порцией исходного коллоидного раствора. Эта зависимость хорошо видна из данных рис.5.7, показывающих, что при прочих равных условиях (оптимальные дозы поли-

Рис. 5.7. Зависимость числа частиц в золе йодида серебра от соотношения объемов непокрытых  $V_1$  и покрытых ПЭО  $V_2$  частиц:

1 — молекулярная масса флокулянта  $2,3 \cdot 10^5$ ; 2 —  $1,3 \cdot 10^6$ , его концентрация в золе —  $50 \text{ мг/дм}^3$ , содержание в системе  $\text{KNO}_3$  —  $30 \text{ ммоль/дм}^3$



мера и электролита в системе) зависимость числа частиц  $N$  в золе

$\text{AgI}$  от соответствующих объемов исходного ( $V_1$ ) и полимерсодержащего ( $V_2$ ) золей проходит через минимум, соответствующий условию

$V_1/V_2 = 1$  [349]. Иначе говоря, степень флокуляции максимальна

при одинаковом числе покрытых и непокрытых частиц в системе, что является весьма веским доводом в пользу "мостичного" механизма флокуляции. В то же время в работах [81] показано, что эффективность флокуляции дисперсий кремнезема поливиниловым спиртом (глубина минимума на кривой мутность — концентрация полимера) мало зависит от способа смешения компонентов. Эти различия обусловлены, по нашему мнению, неодинаковым влиянием кинетического фактора на флокуляцию в условиях описанных опытов.

Влияние концентрации вносимого полимера (при его одинаковом содержании в дисперсии) не очень значительно, хотя некоторое ускорение седиментации суспензии  $\text{CaCO}_3$  с повышением концентрации ПЭО имело место [282]. Эффективность флокуляции зависит также от продолжительности и интенсивности перемешивания системы после внесения в нее полимера. Как правило, эти зависимости проходят через максимум, как это было показано на примере седиментации суспензии карбоната кальция в присутствии полиэтиленоксида [282], суспензии  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , флокулированной крахмалом [339, 355]. Эти зависимости обусловлены, вероятно, тем, что кратковременное и не очень интенсивное перемешивание способствует достижению макромолекулами частиц дисперсной фазы, в результате чего образуются флокулы; длительное и интенсивное перемешивание их разрушает, или же, как полагают авторы [355], "расширенные сегменты" макромолекул на поверхности свертываются и вызывают сжатие флокул.

Влияние концентрации электролита. Добавки электролитов обычно улучшают флокулирующее действие как заряженных, так и незаряженных полимеров [172, 358, 359]. При этом уменьшается доза реагента, которая необходима для достижения определенной степени флокуляции; одновременно с этим происходит расширение зоны флокуляции. Это объясняется, с одной стороны, дополнительным уменьшением агрегативной устойчивости дисперсии вследствие сжатия ДС и снижении (для многозарядных



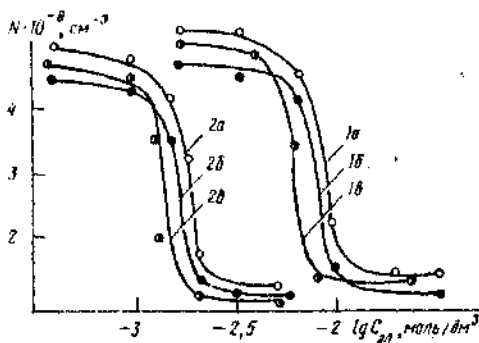


Рис.5.8. Зависимость числа частиц в золе золота, содержащего 0,5 мг/дм<sup>3</sup> ПВС-12 с  $M=2,2 \cdot 10^4$  (а), ПВС-2 с  $M=4,1 \cdot 10^4$  (б) или ПВС-12 с  $M=5,9 \cdot 10^4$  (в), от концентрации нитратов калия (1) и кальция (2) в системе (содержание твердой фазы 0,24 мг/дм<sup>3</sup>,  $\nu_1 = \nu_2$ )

ионов) заряда и потенциала частиц, а с другой – тем, что вследствие уменьшения адсорбции неионных полимеров

с ростом ионной силы раствора [8, 13, 24] увеличивается концентрация ВМС, отвечающая стабилизации системы.

Из сказанного, например, следует, что разделение фаз методом флокуляции в сильноминерализованных водах должно протекать легче и полнее, чем в слабо- или неминерализованных и т.п.

Особо следует остановиться на флокуляции дисперсий неионными ВМС при введении реагента по описанному выше методу "двойной добавки". В этих условиях флокуляция – как это показано на примере золей золота и йодида серебра, содержащих ПВС и ПЭО [7, 349, 356], – наступает лишь при достижении определенной концентрации электролита в системе (рис.5.8). Эта концентрация тем меньше, чем выше заряд коагулирующего иона. Влияние электролитов на флокуляцию можно объяснить тем, что при низких содержаниях в системе соли радиус действия электрических сил отталкивания (характеризуемый толщиной дебаевской атмосферы  $\kappa^{-1}$ ) может превосходить толщину полимерной оболочки  $h$ ; этот барьер мешает подойти частицам на расстояния, где начинают проявляться силы притяжения, обусловленные "мостикообразованием". С ростом концентрации электролита в результате сжатия ДС и снижения  $\zeta$ -потенциала высота этого барьера снижается и он смещается на расстояние, меньшее  $h$ , при этом создаются условия для беспрепятственного сближения частиц и их взаимодействия через адсорбированный полимер, что и ведет к флокуляции золя. Дальнейшее прибавление электролита уже не влияет на этот процесс, поскольку число эффективных столкновений частиц будет определяться только их броуновским движением. Иначе говоря, возможность флокуляции дисперсий ВМС определяется соотношением эффективных толщин полимерного и двойного электрического слоев [7, 349]. При  $\kappa^{-1} > h$  флокуляция невозможна, что и отражается на начальных участках кривых  $N(c)$  (см.рис.5.8). Приведенные качественные соображения были подтверждены теоретическими расчетами устойчивости золей золота и йодида серебра по ДЛЮ (раздел 5.3).

Влияние электролитов на флокуляцию дисперсий полиэлектролитами обусловлено также изменениями электрических и геометрических параметров макроионов и электроповерхностных характеристик самих частиц. Это существенно влияет на величину адсорбции и структуру адсорбционных слоев макроионов [24] и соответственно условия флокуляции.

При добавлении к раствору полиэлектролитов многозарядных ионов иногда может наблюдаться седиментация самих скоагулированных (агрегированных) макроионов [360]. Поэтому содержащие определенные функциональные группы макроионы, адсорбированные частицами, также способны образовывать нерастворимые соединения с многозарядными ионами и выпадать в осадок [339, 359]. Так, было обнаружено [339], что при взаимодействии крахмала с солями кальция образуются труднорастворимые соединения за счет связывания катиона с функциональными группами полиэлектролита.

Действие электролитов связывают иногда с экранированием, т.е. уменьшением кулоновского отталкивания между поверхностью и одновременно заряженными макроионами [361], с возникновением сложных мостиков типа частица - макроион - многозарядный ион - макроион - частица [339, 340, 172]. Неорганические электролиты часто добавляют к дисперсиям до введения ВМС с целью предварительного снижения их устойчивости - этим достигается уменьшение расхода дорогостоящего реагента [342, 361]. Эту же цель преследуют при совместном применении полиэлектролитов анионного и катионного типов [361], для чего вначале добавляют полиэлектролит, хорошо адсорбирующийся дисперсной фазой, затем вносится противоположно заряженный "коагулирующий" полимер.

## 5.2. Кинетика флокуляции дисперсий ВМС

Выяснение кинетических закономерностей флокуляции дисперсий высокомолекулярными веществами представляет интерес как с научной, так и с практической точки зрения. Первая обусловлена тем, что исследование кинетики процесса является одним из важных методов изучения его механизма. Вторая связана с необходимостью управления в производственных условиях флокуляцией во времени: часто достижение определенной степени осветления суспензии, образования агрегатов нужных размеров и т.п. за сравнительно короткий промежуток времени важнее, чем, скажем, полное осаждение всех частиц.

При рассмотрении кинетики флокуляции следует различать два аспекта: собственно кинетику агрегации частиц полимером и кинетику адсорбции ВМС (т.е. учет скорости диффузии макромолекул к поверхности и достижения адсорбционного равновесия), являющейся первой стадией процесса флокуляции.

Рассмотрение собственно кинетики флокуляции основывается на тех

же представлениях, которые были развиты Смолуховским для кинетики коагуляции коллоидных растворов (рассматривавшим этот процесс как чисто диффузионно-контролируемый), а затем Фуксом, учитывавшим при этом наличие взаимодействий частиц (подробнее см., например, [156]).

Для случая описанной в разделе 5.1 флокуляции полимерсодержащих и "голых" частиц Филл [70] модифицировал уравнение Смолуховского, которое в этих условиях приобретает вид

$$\frac{dN_1}{dt} = -2\phi_1(1-\phi_1)kN^2, \quad (5.1)$$

где  $\phi_1$  — объемная доля полимерсодержащих частиц;  $k$  — константа скорости образования флокул. При  $\phi_1 = 0,5$  скорость флокуляции должна быть максимальной и равной половине скорости коагуляции (эффективны лишь столкновения между частицами описанных двух сортов). Авторы [70, 356] действительно обнаружили, что кинетика этого процесса описывается как реакция второго порядка ( $\sim N^2$ ). Несоизмеримо, однако, максимальная скорость флокуляции оказалась практически равной скорости коагуляции электролитом, что не нашло пока объяснения.

Уэллес [354], анализируя начальную стадию кинетики флокуляции ИМС показал, что отношение числа столкновений между покрытыми полимером и "голыми" частицами  $Z$  к числу столкновений между "голыми" частицами  $Z_0$  возрастает по мере увеличения толщины адсорбционного полимерного слоя  $h$ :

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{(2 - h/a)^2 (1,6 \cdot 10^{-13} - 2)^4}{4 (1,6 \cdot 10^{-13} - 2 - h/a)^4}, \quad (5.2)$$

где  $a$  — радиус частиц;  $c$  — их концентрация. В основу вывода этого соотношения положено предположение, что частицу с полимерной оболочкой можно рассматривать как частицу большего радиуса. Однако, по нашему мнению, данное уравнение недостаточно строго обосновано; оно не нашло широкого применения.

Труднее анализировать процесс флокуляции, наступающий в результате одновременной добавки реагента, поскольку в этих случаях скорости адсорбции ИМС и столкновения частиц могут быть соизмеримы. Авторы [340, 362] вывели уравнение кинетики флокуляции на основе адсорбционных представлений Лэнгмюра для предельного случая, когда равновесие адсорбции полимера достигается очень быстро и скорость процесса определяется только условиями столкновения частиц:

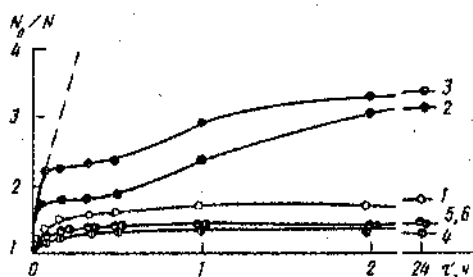
$$\frac{dN}{dt} = -\theta(1-\theta)kN^2, \quad (5.3)$$

где  $\theta$  — доля поверхности, покрытая полимером;  $k$  — то же, что

и в уравнении (5.1). Это соотношение получило широкое распространение [341-344], хотя предположение о приложимости уравнения Лангмюра для описания адсорбции ВМС дискуссионно, так как оно предполагает равновесие адсорбции - десорбции, тогда как в случае высокополимеров (из-за статистического характера связывания макроцепи с поверхностью, когда одновременный отрыв всех связанных с адсорбентом звеньев маловероятен) процесс адсорбции, как правило, необратимый.

В соответствии с предсказанием уравнения (5.3) в ряде работ [363, 364] было действительно показано, что максимальная скорость флокуляции наблюдается при занятии макромолекулами половины всех адсорбционных мест на поверхности частиц.

Рис. 5.9. Зависимость относительного числа частиц в золе йодида серебра от продолжительности контакта полимера с дисперсной фазой при концентрациях ПМВП с  $M = 9,3 \cdot 10^5$  в системе: 1 - 0,25; 2 - 0,5; 3 - 1,25; 4 - 2,5; 5 - 5,0; 6 - 6,25 мг/дм<sup>3</sup> (штриховая линия - теоретическая зависимость, рассчитанная по Сمولовскому)



В наших работах [159, 220, 221, 349, 350] с помощью спектрофотометрических и прямых ультрамикроскопических измерений была детально изучена кинетика флокуляции модельных дисперсий (моодисперсных зольей йодида серебра, полистирольного латекса и золя оксида железа) противоположно заряженными полиэлектролитами (поли-2-метил-5-винилпиридинхлоридами (ПМВП)), сополимерами винилпиридина с бутилметакрилатом (ВП:БМА), с натриевыми солями карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), отличающимися по молекулярной массе и заряду макроиона.

В качестве примера на рис. 5.9 приведены типичные кривые изменения  $N_0/N$  ( $N_0$  - первоначальное число частиц в единице объема,  $N$  - число частиц в каждый данный момент, измеренные в поточном ультрамикроскопе) в зависимости от времени  $t$  для золя  $AgI$ , содержащего различные добавки ПМВП с  $M = 9,3 \cdot 10^5$ . Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных нами систем [221, 349, 350]. Как видно, кривые  $N_0/N(t)$  характеризуются резким изменением относительного числа частиц в течение первых минут контакта макроионов с дисперсной фазой с последующим выходом на плато при увеличении  $t$ . Наличие горизонтальных участков на кривых  $N_0/N(t)$  наблюдалось при коагуляции зольей неорганическими электролитами [166]; оно объяснялось наступлением при определенной концентрации электролита квази-

равновесного состояния, когда скорости образования и распада агрегатов одинаковы. Такое объяснение для случая флокуляции дисперсий полиэлектролитами неприемлемо, так как при адсорбции ЕМС на нескольких частицах образуются прочные агрегаты, которые уже не распадаются. Их распад предполагал бы маловероятный процесс одновременного разрыва большого числа контактов полимера с поверхностью частиц.

С увеличением содержания флокулянта в системе скорость укрупнения частиц вначале возрастает, а затем уменьшается, достигая приблизительно постоянного значения (см. рис.5.9). Уменьшение скорости флокуляции при высоких  $C_{\text{ПЭ}}$  обусловлено стабилизацией дисперсии в результате формирования на поверхности частиц достаточно толстых адсорбционных слоев и, как показали электрофоретические измерения, роста их положительного заряда после перезарядки золя [220, 221].

По данным кинетики флокуляции можно определить среднее число первичных частиц в агрегате, характеризуемое  $N_0/N$  в данный момент времени при различных содержаниях реагента в системе. Для золя АГТ ( $C_{\text{Э.р}} = 11,5 \text{ мг/дм}^3$ ) эта величина во всех случаях не превышала нескольких единиц, тогда как для суспензий полистирола она изменялась от 7-8 до 50-60 при увеличении содержания дисперсионной фазы от 10,75 до 107,5 мг/дм<sup>3</sup> [220, 221, 350]. Эти данные находятся в соответствии с выводами теории кинетики коагуляции Смолуховского, из которой следует, что основным параметром, определяющим скорость быстрой коагуляции, является число частиц в единице объема.

На рис.5.9 штриховой линией показана зависимость скорости быстрой коагуляции, вычисленная по Смолуховскому [156]:

$$\sum N_i = N_0 / (1 + \tau/2t), \quad (5.4)$$

где  $\sum N_i$  - суммарная концентрация частиц любого порядка к моменту времени  $t$ ;  $t$  - время, в течение которого общее число частиц уменьшается вдвое:

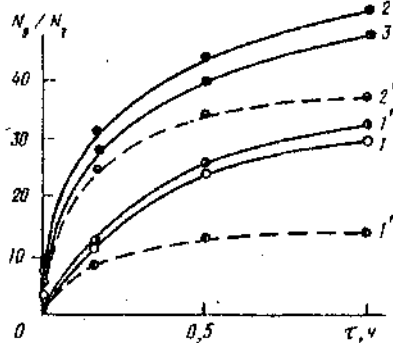
$$t = \frac{\eta}{4kT N_0}, \quad (5.5)$$

где  $\eta$  - вязкость среды.

Как видно, ход теоретической зависимости почти совпадает с начальным участком экспериментальной кривой для скорости быстрой коагуляции под действием ПЭ, что свидетельствует об отсутствии энергетического барьера на пути сближения частиц и эффективности всех соударений в данном отрезке времени, как и при коагуляции электролитами.

Результаты изучения кинетики флокуляции позволили также выявить

Рис. 5.10. Зависимость  $N_2/N_1$  для суспензий полистирола, содержащих  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  ПМВП с  $M = 1,4 \cdot 10^5$  (1-3) и  $9,3 \cdot 10^5$  (1', 2') или  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> нитрата иттрия, от продолжительности контакта реагента с дисперсной фазой; 1, 1' - содержание дисперсной фазы в суспензии -  $10,75$ ; 2, 2' -  $53,75$ ; 3 -  $107,5 \text{ мг/дм}^3$



взаимосвязь содержания дисперсной фазы в коллоидном растворе и эффективности действия ПЭ [221, 350]. Из данных рис. 5.10 вытекает, что с ростом продолжительности контакта макроионов с частицами полистирола и по мере увеличения  $c_{д.ф.}$  значение  $N_2/N_1(\tau)$  ( $N_2$  - число частиц в момент времени  $\tau$ , найденное экспериментально,  $N_1$  - то же, рассчитанное по Смолуховскому) возрастает. Это означает, что скорость флокуляции с ростом концентрации твердой фазы растет, но в меньшей степени, чем теоретически возможная. Это может быть обусловлено тем, что при увеличении концентрации частиц процесс адсорбции, как правило, замедляется, что приводит к уменьшению удельного веса эффективных соударений.

По данным кинетики начальной стадии флокуляции можно также определять величину фактора замедления  $W$ , показывающего, во сколько раз уменьшается скорость процесса по сравнению с быстрой коагуляцией, и связанного с потенциальной энергией взаимодействия частиц  $\Delta F$  соотношением [156]:

$$W = 2a \int_0^{\infty} \exp(\Delta F/kT) R^{-2} dR. \quad (5.6)$$

Фактор замедления может быть найден из данных об изменении оптической плотности  $D$  по соотношению [365]:

$$\left( \frac{dD}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = \frac{A k_0 c_s^2}{2,303 W \rho^2} = \frac{k' c_s^2}{2,303 W} \quad (5.7)$$

(где  $\rho$  - плотность частиц золя;  $c_s$  - его концентрация,  $\text{г/см}^3$ ;  $A$  - оптическая константа;  $k_0$  - константа скорости быстрой коагуляции) с учетом того, что для одного и того же коллоидного раствора величины  $A$ ,  $k_0$  и  $\rho$  постоянны, а значения  $k' = A k_0 / \rho^2$  можно определять из формулы (5.7) при условии  $W = 1$ .

Таким путем нами были найдены значения  $N$  для флокуляции положительного золя  $FeO(OH)$  добавками натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы [159]. Полученные зависимости  $N(c)$  (см. рис. 5.3) свидетельствуют о том, что с ростом заряда  $\sigma$  флокулирующего иона ( $\sigma_{кмц} 156/250 > \sigma_{кмц} 82/327$ ) область начала быстрой коагуляции смещается в сторону меньших концентраций полиэлектролита. При этом фактор замедления резко меняется в узком интервале концентраций реагента. Порог коагуляции (флокуляции) золя КМЦ в пересчете на число диссоциированных групп ПЭ соизмерим с таковым для трехзарядного противоиона. Это говорит о схожести процесса агрегации золя, в том числе и его кинетики, трехзарядными ионами и полиэлектролитом.

Влияние кинетики адсорбции ВМС частицами на степень флокуляции проявляется в зависимости эффективности данного процесса от способов смешивания раствора полимера с дисперсией, от продолжительности и интенсивности перемешивания системы и т.п. (раздел 5.1). Улучшение условий для диффузии макромолекул к поверхности частиц (увеличение времени контакта ВМС с частицами, перемешивание, разбавление дисперсии и др.) приводит, как правило, к росту степени флокуляции. Формирование на частицах достаточно толстого адсорбционного слоя увеличивает "диаметр столкновения", что также может быть причиной увеличения скорости флокуляции по сравнению с коагуляцией электролитом [354], как это было обнаружено при флокуляции положительного золя  $AgI$  полиакриловыми кислотами [366].

Как отмечалось, максимальная степень флокуляции может быть достигнута при добавлении раствора ВМС к половине объема дисперсии с последующим сливанием этого раствора со второй порцией исходного коллоидного раствора [7, 70, 356]. При этом было найдено, что увеличение продолжительности контакта макромолекул ПВС и ПЭО с частицами золей  $As$  и  $AgI$  первой порции ( $\tau_1$ ) приводит к снижению числа частиц только за первые 30 мин; при дальнейшем росте  $\tau_1$  до суток флокулирующее действие полимера не изменяется [7, 70, 349, 356]. Это говорит о достаточно быстром достижении адсорбционного равновесия, а следовательно, и равновесной толщины и конформации макроцепей на поверхности в условиях данных опытов. В то же время с ростом продолжительности контакта защищенной и незащищенной порций золя, т.е. времени флокуляции ( $\tau_2$ ), наблюдалось непрерывное уменьшение числа частиц, что говорит о существенном влиянии кинетического фактора на этот процесс [7, 70, 349, 356].

Различная скорость адсорбции ВМС является, по-видимому, одной из причин роста степени флокуляции при увеличении содержания твердой фазы в дисперсиях, как это было обнаружено для случая флокуляции зо-

ля Йодида серебра и латекса полистирола [220, 221, 350] (см. рис. 5.10). Сильное влияние кинетических факторов является также причиной раз-  
личной зависимости флокулирующего действия ВМС от молекулярной мас-  
сы при их одновременном добавлении ко всему объему дисперсии и при  
их введении по методу описанной выше "двойной" добавки. Оказалось,  
что в первом случае наблюдается сильное возрастание степени флокуля-  
ции с ростом  $M$  [3, 159, 282, 367], тогда как во втором зависимость  
от молекулярной массы практически отсутствует [7, 70, 349, 356].

Последний эффект может быть рационально объяснен [24, 368] бы-  
стрым достижением равновесной толщины адсорбционного слоя, которая,  
как было показано [7, 23, 24, 28, 40], мало зависит от  $M$  полимера.  
В этом случае флокуляция определяется захватом, фиксацией приближа-  
ющейся "голой" частицы периферической частью адсорбированных петель,  
средняя длина которых мало зависит при данной величине адсорбции от  
молекулярной массы. Существенная зависимость эффективности флокуля-  
ции от молекулярной массы при одновременном добавлении ВМС обуслов-  
лена, вероятно, влиянием кинетического фактора - тем, что равнове-  
сие адсорбции высокомолекулярного вещества на частицах устанавлива-  
ется медленнее, чем промежуток времени между столкновениями частиц  
в результате броуновского движения. Размеры частично адсорбированной  
макроцепи могут существенно отличаться от структуры цепи в равновес-  
ных условиях. Чем выше степень полимеризации, тем медленнее устанавли-  
вается равновесие адсорбции полимера и тем длиннее петли и хвосты  
на поверхности в первый момент адсорбции. Следовательно, вероятности  
захвата приближающейся частицы в этих условиях будет выше для высоко-  
молекулярных образцов, что и объясняет увеличение степени агрегации  
с ростом  $M$  флокулянта. Эти соображения были подтверждены теоретиче-  
скими расчетами (методом Монте-Карло) динамического поведения изоли-  
рованной макромолекулы вблизи адсорбирующей поверхности [368].

### 5.3. Механизм флокуляции дисперсных систем ВМС

Влияние ВМС на устойчивость коллоидных растворов непосред-  
ственно связано с особенностями адсорбции макромолекул (ионов) части-  
цами дисперсной фазы и параметрами формирующихся на поверхности ад-  
сорбционных слоев - их толщиной, характером распределения плотности  
звеньев по нормали к поверхности, гибкостью (жесткостью) адсорбиро-  
ванных полимерных цепей. Необходимо также принять во внимание изме-  
нение характеристик двойных электрических слоев частиц и (в случае  
полиэлектролитов) самого флокулянта при адсорбции.

Закономерности адсорбции ВМС дисперсными частицами, структура



адсорбционных полимерных слоев были рассмотрены в главах I.3. Ниже эти вопросы будут затронуты в той мере, в какой это необходимо для обсуждения проблемы флокуляции. Рассмотрим наиболее распространенные представления, предложенные для интерпретации закономерностей флокуляции дисперсий высокомолекулярными веществами.

### 5.3.1. Мостикообразование

Подавляющее большинство авторов вслед за Ла Мером [173, 339, 340, 355, 362-364] основной причиной флокуляции считают образование "мостиков" между дисперсными частицами через молекулы (ионы) адсорбированного высокомолекулярного соединения. С помощью этих представлений удалось объяснить многие закономерности, наблюдавшиеся при флокуляции дисперсий как незаряженными, так и заряженными полимерами; образование в присутствии ВМС более объемистых и рыхлых осадков, чем это наблюдается при коагуляции электролитами; рост флокулирующего действия полимеров по мере увеличения их молекулярной массы; зависимость степени флокуляции от условий ее проведения; возможность флокуляции частиц добавками одновременно заряженных полиэлектролитов; наступление флокуляции при значениях  $\psi_0$  (или  $\zeta$ -потенциалов частиц с адсорбированным ПЭ, обеспечивающих стабилизацию дисперсии по ионно-электростатическому механизму (см. ниже) и т.д.

Представления о "мостикообразовании" широко использовались, например, для объяснения флокуляции суспензий отрицательно заряженных частиц фосфатных шламов, фторида кальция, аморфного и кристаллического кремнезема, глин и др. анионными полиэлектролитами (картофельным крахмалом, гидролизованным полиакриламидом и др.) [3, 178, 179, 339, 340, 369], суспензий кремнезема [370] и отходов флотации углеобогастительных фабрик [281] полиэтиленоксидом, суспензий оксида железа КМЦ [159] и т.д. Обнаруженное во многих работах (см. например, [172, 280, 281]) улучшение флокулирующего действия полиэлектролитов за счет добавок электролитов, содержащих многозарядные противоионы, может быть объяснено образованием между частицами мостиков типа "частица - макроион - многозарядный противоион - макроион - частица". Такие мостики формируются вследствие химического взаимодействия многозарядных ионов (например,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ) с функциональными группами адсорбированного на частицах полиэлектролита. Эти представления позволили, например, объяснить значительное ускорение седиментации дисперсий  $SiO_2$ ,  $MnO_2$ , фосфатных и урановых шламов и др. [3, 172, 339, 340] при их флокуляции смесями полиэлектролит - электролит.

Здесь необходимо подчеркнуть, что флокуляция по механизму "мостикообразования" будет несколько отличной для случаев установивше-

гося и неустановившегося равновесия адсорбции ВМС на поверхности частиц. Обычно под флокуляцией понимали образование крупных рыхлых хлопьев в результате одновременной адсорбции макромолекул на двух или более частицах, происшедшей в течение первых нескольких минут после добавления реагента. Ясно, что за этот короткий промежуток времени адсорбционное равновесие не успевает установиться, так как время адсорбции может значительно превзойти время между столкновениями частиц. Поэтому флокулянтами в этом случае могут быть лишь высокомолекулярные вещества, которые, закрепляясь на поверхности малым числом контактов, слабо деформируются при адсорбции или содержат достаточно длинные петли и хвосты. Еще одним условием флокуляции по этому механизму является наличие свободной поверхности на соседних (приближающихся) частицах, где могли бы адсорбироваться несвязанные участки макромолекул. Считается, что флокуляция наиболее эффективна при "половинном" ( $\theta = 0,5$ ) покрытии поверхности от предельно возможного [340, 362, 371]. Эти представления основываются на анализе уравнения кинетики флокуляции (5.3), показывающего, что максимальная скорость флокуляции соответствует  $\theta = 0,5$ . По нашему мнению, это почти общепринятое положение не совсем правильно, так как трудно себе представить, чтобы даже при малых  $\theta$  в условиях равномерного покрытия всех частиц ВМС "непокрытая" поверхность данной частицы была бы доступной для адсорбции флокулянта. "Половинное" покрытие поверхности как оптимальное для наступления флокуляции следует рассматривать скорее как некий усредненный параметр, который может быть принят во внимание только в условиях неравномерного распределения полимера на частицах. Результаты проведенных нами опытов свидетельствуют о том, что оптимальная флокуляция, как правило, наступает при величинах адсорбции ВМС, примерно вдвое меньших, чем  $\Gamma$ , соответствующих стабилизации дисперсии [24, 357]. При флокуляции в условиях неустановившегося равновесия адсорбции ВМС изменение ионной силы раствора мало сказывается на эффективности данного процесса. Второй предельный случай — это флокуляция в условиях равновесия адсорбции реагента. Тогда под этим термином подразумевается любой процесс, в результате которого в зазоре между контактирующими частицами оказывается адсорбированный полимер. Этот процесс может длиться часы. При этом эффективность флокуляции в меньшей степени зависит от степени полимеризации реагента, так как образцы с различной  $M$  могут образовывать на поверхности адсорбционные слои приблизительно равной толщины (раздел 3.4). Зато большую роль играет концентрация электролита в системе, так как в этом случае важно, чтобы длина петлей и хвостов адсорбированных макромолекул превышала радиус действия отталкивания электрических сил между частицами. По-видимому, различие между этими дву-

ми процессами не является принципиальным и обусловлено исключительно кинетическими факторами — соотношением скоростей формирования равновесных адсорбционных слоев ВМС и образования флоккул.

Теоретической интерпретации лучше всего поддается второй из рассмотренных случаев, т.е. флокуляция в условиях равновесия адсорбции ВМС. Этот случай реализуется в условиях описанного выше введения флокуланта в дисперсию по методу "двойной добавки" так как здесь к половине объема исходного золя добавляется коллоидный раствор, частицы которого содержат равновесные слои адсорбированного полимера. Зависимость степени флокуляции золя, осуществленной по этому методу, от содержания электролитов в системе может быть объяснена на основе рассмотрения потенциальных кривых взаимодействия частиц (вычисленных по формулам теории ДЛФО) и найденных независимым методом толщин адсорбционных полимерных слоев [7, 349]. При расчете электрических сил отталкивания между частицами золота и йодида серебра принимали, что адсорбированный полимер не влияет на распределение зарядов в ДС, поэтому  $\Delta F_R$  покрытых и непокрытых частиц можно уподобить таковому для незагрязненных частиц. В соответствии с высказанными в главе 3 соображениями эти расчеты показали [7, 349], что условием флокуляции неионным полимером при равновесной адсорбции ВМС является не исчезновение потенциального барьера между частицами, а его смещение к поверхности на расстояние, заведомо меньшее  $\lambda$ , т.е. когда этот барьер "спрятан" внутри полимерной оболочки. С помощью этих представлений удалось объяснить, например, закономерности флокуляции зольев  $Hg$  и  $AgI$  добавками поливинилового спирта и полиэтиленоксида [7, 24, 349].

В работе [70] предпринята оригинальная попытка теоретической интерпретации флокуляции золя йодида серебра добавками ПВС по механизму "мостикообразования" в условиях взаимодействия полимерсодержащих частиц с "голыми". Она основана на рассмотрении баланса сил притяжения и отталкивания между частицами. При этом к  $\Delta F_A$  и  $\Delta F_R$ , вычисленным по обычным соотношениям теории ДЛФО, добавляется член, учитывающий взаимодействие адсорбированных звеньев с поверхностью непокрытых частиц  $\Delta F_P$ . Таким образом, суммарная энергия взаимодействия частиц:

$$\Delta F = \Delta F_A + \Delta F_R + \Delta F_P, \quad (5.8)$$

величина  $\Delta F_P$  формально может быть разделена на две составляющие [70]. Первая характеризует адсорбционное притяжение, обусловленное адсорбцией  $N$  числа звеньев на единице поверхности с энергией адсорбции звена  $\epsilon$ :

$$\Delta F_{A_1} = -N\epsilon. \quad (5.9)$$

Вторая учитывает появление дополнительной энергии отталкивания ( $\Delta F_{VR}$ ) вследствие уменьшения числа возможных конфигураций полимерной цепи (сопровождаяемая уменьшением энтропии системы) при образовании двух "мостов" из одной петли, имеющем место при адсорбции петли на поверхности. Значение  $\Delta F_{VR}$  может быть вычислено как [70]:

$$\Delta F_{VR} = \int_0^{\infty} n_i \left[ 2G_b(i, l) - G_z(i, \infty) \right] dl, \quad (5.10)$$

где  $G_b$  - конфигурационная энергия "моста";  $G_z$  - конфигурационная энергия петли;  $n_i$  - число петель с  $i$  числом звеньев, приходящимся на единицу поверхности. Расчет этих составляющих основывается на модели адсорбционного слоя полимера по Хуве - Хесселинку, согласно которой периферическая часть этого слоя состоит из обращенных в сторону раствора хвостов и петель с экспоненциальным распределением плотности звеньев по нормали к поверхности. Предполагается, что число звеньев, адсорбированных на "голых" поверхностях, соответствует числу звеньев, находящихся за пределами расстояния  $H$  от поверхности в отсутствие второй частицы; оно рассчитывается из принятой функции распределения  $\rho(x)$ .

Данные рис.5.II иллюстрирует различные составляющие энергии взаимодействия частиц  $AgI$  с количеством адсорбированного ПХС, соответствующим максимальной степени флокуляции золя. Как видно,  $\Delta F_p$  обуславливает появление минимума, достаточно глубокого для наступления необратимой агрегации. Хотя использованная в [70] теоретическая зависимость  $\rho(x)$  является приближением и не подтверждена опытным путем, предложенный принцип анализа процесса флокуляции представляется логическим и, как было показано в [70, 356], может служить основой для описания закономерностей флокуляции золя  $AgI$  различными добавками ПВС в условиях равновесия адсорбции полимера на частицах.

### 5.3.2. Флокуляция во вторичном минимуме

Потенциальная энергия взаимодействия двух заряженных частиц в функции расстояния между ними  $d$  характеризуется, как известно, наличием глубокого первичного минимума на малых  $d$ , а для крупных частиц также - пологого вторичного минимума на больших расстояниях [372]. Флокуляция полимерсодержащих частиц в первичном минимуме невероятна из-за стерического препятствия, обусловленного доста-

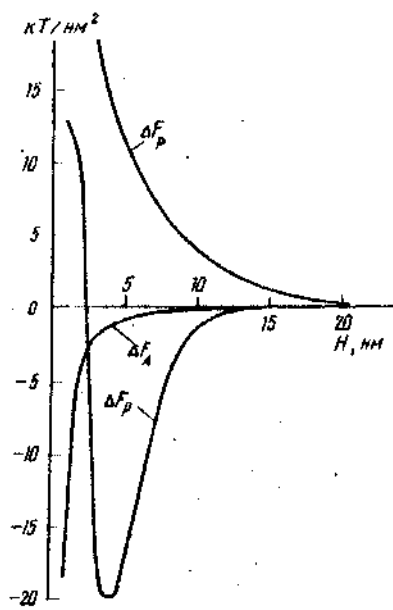


Рис. 5. II. Различные составляющие энергии взаимодействия полимерсодержащих и непокрытых частиц  $AgI$ ;  $\Delta F_A$  — рассчитана для  $A=2,5 \cdot 10^{-19}$  Дж,  $\Delta F_p$  — для содержания в золе I-I-зарядного электролита, равного 5 ммоль/дм³,  $\Delta F_p$  — для  $\Gamma=0,9$  мг ПВС/м² и  $\epsilon = 1$  кТ

точно толстыми адсорбционными слоями. Однако теоретически можно допустить флокуляцию во вторичном минимуме, учитывая, что его глубина и локализация могут быть модифицированы адсорбционным слоем ИМС (появление последнего приводит к увеличению эффективного размера частиц). В работе [70] проанализирована возможность флокуляции частиц  $AgI$  радиуса 47 нм с адсорбционным слоем ПВС во вторичном минимуме. Показано, что рассчитанная по теории ДЛФО глубина вторичного минимума (при содержании в золе 5 ммоль/м³ I-I-

зарядного электролита с необходимой для наступления флокуляции добавкой ПВС) имеет глубину, менее чем в 1,5 кТ и локализована на расстоянии более чем 40 нм. Это расстояние много больше эффективной толщины адсорбционного полимерного слоя; таким образом, добавки ПВС не оказывают в данном случае влияния на положение этого минимума и соответственно условия коагуляции. Для встречающихся на практике дисперсий из более крупных частиц вторичный минимум находится на еще более дальних расстояниях; следовательно, данный механизм вряд ли имеет место в реальных процессах флокуляции ИМС. На это указывает и тот факт, что системы, скоагулированные электролитом во вторичном минимуме, могут быть, как правило, легко пептизированы (редиспергированы). Этого невозможно добиться в случае дисперсий, сфлокулированных полимером.

### 5.3.3. Гетерокоагуляция

Как известно [373], агрегация одноименных частиц, имеющих различные значения зеттевского потенциала, протекает по механизму гетерокоагуляции, причем энергия отталкивания ДС определяется значением более низкого  $\psi_d$ . Можно предполагать, что в условиях флокуляции частиц, содержащих различные количества адсорбированного полимера, или в условиях столкновения полимерсодержащих частиц с "голы-

ми", значения  $\psi_0$  этих частиц будут несколько отличаться. Иными словами, здесь возможна гетерокоагуляция. Однако опытные данные свидетельствуют о том, что адсорбция неомногого ВМС существенно влияет на  $\zeta$ -потенциал частиц, но слабо изменяет значения их  $\psi_0$ -потенциала [23, 24, 70]. Проведенные в [70] расчеты показали, что  $\Delta F_R$  частиц  $AgI$  с адсорбированным ПВС и без такого покрытия достаточно велика и должна была бы привести к стабилизации золя. На самом деле, в этих условиях наблюдалась флокуляция, т.е. здесь имеет место иной механизм дестабилизации. Однако механизм гетерокоагуляции вполне возможен при флокуляции дисперсий высокомолекулярными неорганическими полимерами (гели кремниевой кислоты), гидролизующимися многозарядными ионами или глобулами полиэлектролитов, образующимися в растворе кинетические единицы коллоидных растворов.

#### 5.3.4. Нейтрализация (компенсация) заряда поверхности

Наиболее простое и естественное объяснение флокуляции дисперсий противоположно заряженными полиэлектролитами — это снижение эффективного заряда и потенциала частиц, т.е. механизм, аналогичный механизму нейтрализационной коагуляции зольных многозарядными противоионами. Снижение заряда поверхности и  $\psi_0$ -потенциала может наступать как за счет накопления достаточно большого числа противоположно заряженных звеньев в слое Штерна (при заметной деформации макроионов при адсорбции), так и вследствие различного рода химических взаимодействий между функциональными группами ПЭ и потенциалопределяющими или противоионами ДС самих частиц. Например, авторы [359] предположили, что флокулянтами полистирольных латексов в присутствии добавок полистиролсульфонатов натрия являются нейтральные комплексы "катион — полиэлектролит" и механизм флокуляции в данном случае — либо гетерокоагуляция, либо снижение заряда частиц. Соммергауэр и др. [358] обратили внимание на важное значение при флокуляции комплексобразования между ионами ДС и вводимыми в дисперсию макроионами. По представлению Грегори [374, 375], флокуляция коллоидных растворов полиэлектролитами наступает в результате нейтрализации поверхностного заряда при адсорбции противоположно заряженных звеньев. При этом предполагается, что флокулянт связывается с поверхностью большим числом контактов, "разворачиваясь" на ней с формированием "мозаичной" структуры из примерно равного числа зарядов разного знака. С позиций этих представлений этому автору удалось объяснить многие закономерности флокуляции латексов и суспензий бактерий катионными полиэлектролитами, в частности, что флокуляция происходит в очень узкой области концентраций реагента. Это объясняется тем, что за предела-

ми этой области частицы несут достаточный заряд для обеспечения устойчивости. Добавки электролитов расширяют область флокулирующей концентрации полиэлектролита вследствие нейтрализации части поверхностного заряда противоионами.

Перечисленные авторы [358, 359, 374, 375] и др. отрицают роль "мостикообразования" как возможной причины флокуляции дисперсий полиэлектролитами.

Мы [220, 221, 350] обратили внимание на то, что флокуляция одной и той же дисперсии полиэлектролитом - в зависимости от количества добавленного реагента, концентрации дисперсной фазы, ионной силы раствора, продолжительности контакта макромолекул с частицами и др. - может протекать по различным механизмам - как за счет снижения заряда и потенциала частиц, так и вследствие образования "мостичных" связей. К такому выводу приводят результаты комплексного изучения кинетики и закономерностей флокуляции модельных дисперсий (монодисперсных золей  $AgI$  и полистирольного латекса, золя  $FeO(OH)$ ) противоионно заряженными полиэлектролитами в сочетании с измерением  $\zeta$ -потенциала полимерсодержащих частиц [159, 220, 221].

Обнаруженное для этих систем совпадение начальных участков зависимостей  $N_0/N(\tau)$ , найденных экспериментально и вычисленных по теории кинетики коагуляции Смолуховского (см. рис. 5.9), можно рассматривать как свидетельство того, что в самый начальный период флокуляция под действием полиэлектролитов протекает по такому же механизму, как коагуляция неорганическими противоионами в условиях исчезновения энергетического барьера между частицами. Однако по мере увеличения продолжительности контакта макроионов с частицами экспериментальные кривые  $N_0/N(\tau)$  все больше отклоняются от теоретической (см. рис. 5.9), что свидетельствует об изменении механизма коагуляции (флокуляции).

Важную информацию о возможном механизме флокуляции дисперсий в результате адсорбции катионных ПЭ дало рассмотрение потенциальных кривых взаимодействия частиц, вычисленных по теории ДЛФО [159, 220, 221]. При этом в качестве приближения принимали, что адсорбированные макроионы не изменяют величину  $\Delta F_R$ , которая рассчитывалась по формуле (4.3).

Учитывая, что флокулирующая концентрация полиэлектролитов весьма мала, при вычислениях  $\Delta F_R$  принимали, что  $\psi_R = \zeta$ . Значения  $\Delta F_R$  сферических частиц рассчитывали по соотношению, справедливому для любых значений  $\psi_R (\approx \zeta)$  [376]:

$$\Delta F_R = \epsilon a \zeta^2 \frac{1+s}{2+s} \ln \left[ 1 + \frac{\exp(-\kappa a s)}{1+s} \right], \quad (5.11)$$

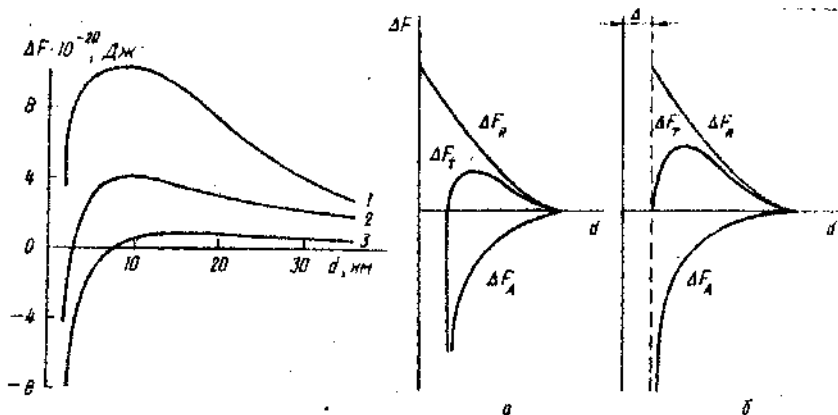


Рис.5.12. Потенциальные кривые взаимодействия частиц  $AgI$  с адсорбированным ПММА при значениях  $\zeta$ -потенциала 25 (1), 20 (2) и 20 (3) мВ (эквивалентная концентрация  $KCl$  в системе  $1,5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм)

Рис.5.13. Зависимость энергии притяжения  $\Delta F_A$ , отталкивания ДС  $\Delta F_R$  и суммарной энергии взаимодействия частиц  $\Delta F_T$  от расстояния между ними при совпадении границы отсчета для  $\Delta F_A$  и  $\Delta F_R$  (а) и при смещении плоскости для  $\Delta F_R$  на  $h$  в результате адсорбции слоя полимера (б)

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость среды; остальные символы имеют то же значение, что и в (4.3).

Как видно из рис.5.12, потенциальные кривые взаимодействия частиц  $AgI$  (и латекса) в изученных условиях является пологими с наличием невысокого, но протяженного барьера, что вполне достаточно для стабилизации золя. Этот барьер снижается до нескольких кТ лишь при достижении  $\zeta$ -потенциала частиц порядка 10 мВ. Однако здесь необходимо иметь в виду и то, что из-за формирования на поверхности частиц адсорбционной полимерной оболочки координата отсчета для энергии отталкивания должна быть смещена на расстояние, равное толщине этого слоя  $h$ ; это также приведет к росту высоты энергетического барьера, как следует из схемы, изображенной на рис.5.13.

Таким образом, на самом деле барьер между частицами, покрытыми макроионами, является более высоким и простирается на более далекие расстояния, чем показано на рис.5.12.

Коагуляция дисперсий, судя по данным рис.5.12, должна протекать в первичном минимуме при значениях  $\zeta$ -потенциала  $\leq 10$  мВ; при более высоких  $\zeta$  они должны быть устойчивыми. Между тем коагуляционные растворы йодда серебра и полистирола при добавлении катионных электролитов флокулируют уже при значениях  $\zeta$  полимерсодержащих частиц, равных 40 и 60 мВ соответственно [220, 221].



Таким образом, уменьшение электростатического отталкивания частиц до величин, соизмеримых с ван-дерваальсовским притяжением между ними, не является обязательным условием флокуляции дисперсий противоположно заряженным полиэлектролитом. Этот вывод подтверждают и данные об изменении опытных и теоретических значений фактора замедления коагуляции  $W$  положительного золя  $FeO(OH)$  в зависимости от содержания в нем солей карбоксиметилцеллюлозы и электролитов (рис.5.14). Из этих данных видно, что при коагуляции золя добавками  $Na_3PO_4$ , т.е. когда она заведомо протекает по электростатическому механизму, теоретическая кривая  $lg W(c)$  близка к экспериментальной. В случае флокуляции КМЦ теоретические зависимости круто поднимаются при гораздо больших концентрациях ПЭ в растворе, чем экспериментальные. Иначе говоря, коллоидный раствор начинает терять устойчивость при таких содержаниях ПЭ, при которых система должна была быть стабильной благодаря значительному отталкиванию ДС [159].

Итак, совокупность экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что наиболее вероятной причиной астабилизации дисперсий противоположно заряженными полиэлектролитами является не снижение заряда и потенциала частиц, как это часто предполагают, а скорее всего образование мостичных связей между частицами через адсорбированные макроионы. В пользу этого говорят и данные о росте степени флокуляции по мере увеличения молекулярной массы реагента и концентрации твердой фазы. В то же время многие результаты свидетельствуют о том, что электрический фактор дестабилизации может доминировать при флокуляции сильнозаряженными полиэлектролитами не очень высокой степени полимеризации и при небольших величинах адсорбции полимера, когда толщина адсорбционного слоя невелика и в разбавленных дисперсиях. С ростом молекулярной массы и снижением заряда макроцепи вклад электрического фактора в механизм флокуляции будет уменьшаться.

### 5.3.5. Моделирование процесса флокуляции

К.Мюле и К.Домаш [377, 378] предприняли попытку моделирования процесса флокуляции дисперсий полимерами. С этой целью авторы измерили силу прилипания сферических отекляющих шариков радиуса 4,5 нм к полированной поверхности кварцевой пластинки, осуществленного через макромолекулы гидролизованного на 26 % полиакриламида. Силу прилипания  $F_H$  определяли с помощью описанного ранее метода центрифугирования [379] или по методу измерения сил контактного взаимодействия, разработанному Е.Д.Шукшиным с сотрудниками [380]. В первом случае в качестве средней величины  $F_H$  принята центрифужная сила, при которой не менее 50 % частиц прилипает к поверхности пластинки.

Рис.5.15 иллюстрирует полученные авторами [377] зависимости  $F_H$

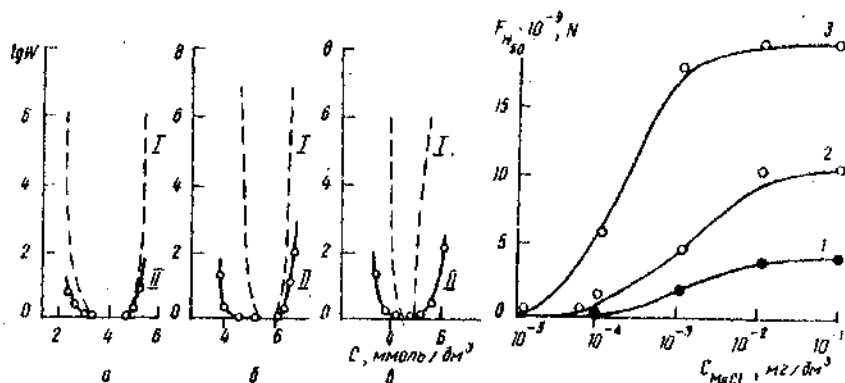


Рис. 5.14. Зависимости  $\lg W$  для золя  $\text{FeO}(\text{OH})$  от содержания в нем  $\text{Na}_2\text{PO}_4$  (а),  $\text{KMnO}_4$  82/327 (б) и  $\text{KMnO}_4$  86/800 (в):  
I - рассчитанные; II - экспериментальные значения

Рис. 5.15. Зависимость средней силы прилипания стеклянных шариков к кварцевой поверхности от концентраций хлорида магния в системе:  
I - без добавок полимера; 2 - в присутствии 1 мг/дм³ полиакриламида с  $M = 2 \cdot 10^5$ ; 3 - такого же количества ПАА с  $M = 6 \cdot 10^6$

от концентрации добавленного электролита ( $\text{MgCl}_2$ ) и при наличии в системе 1 мг/дм³ ПАА с молекулярными массами  $2 \cdot 10^5$  и  $6 \cdot 10^6$ , а также без добавок флокулянта. Как видно, интенсивное прилипание частиц к поверхности пластин в присутствии полимера происходит только при наличии в системе определенной концентрации электролита - тем меньшей, чем выше молекулярная масса реагента. В отсутствие ПАА сила прилипания существенно меньше (см. рис. 5.15). Этот результат объясняется тем, что при низких ионных силах раствора радиус действия электрических сил отталкивания  $h_R$  превышает радиус статистического клубка макромолекулы  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  и, таким образом, создается препятствие для связывания частиц с поверхностью через адсорбированный полимер. Сопоставление рассчитанных значений  $h_R$  и  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  с опытными подтверждает это соображение: для низкомолекулярного ПАА интенсивное прилипание действительно наблюдается при  $h_R / \langle r^2 \rangle^{1/2} \approx 1$ . Отсюда следует также, что для ПАА с молекулярной массой  $2 \cdot 10^5$  контакт между стеклянными шариками и кварцевой пластинкой осуществляется через слабодеформированные макромолекулы ПАА. В то же время для высокомолекулярного образца прилипание (флокуляция) начинается лишь при достижении  $\frac{\langle r^2 \rangle^{1/2}}{h_R} \approx 3$ . Это, по мнению авторов [377, 378], свидетельствует о заметной деформации полимерного клубка (с приобретением конформации, близкой к плоской) при его одновременной адсорбции на частице и пластине.

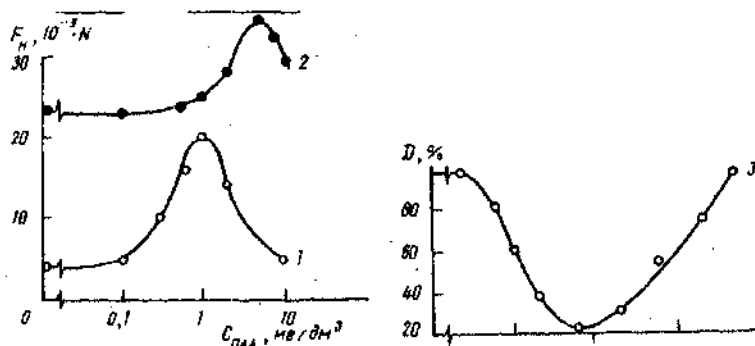


Рис. 5.16. Зависимость силы притяжения стеклянных шариков к кварцевой поверхности от концентрации ПАА с  $M = 6 \cdot 10^6$  в системе, измеренная методом центрифугирования (1) и по методу Шукина (2); изменение остаточной концентрации (мутности) суспензии стеклянных шариков от концентрации ПАА в системе (3)

В согласии с большинством полученных другими методами данных зависимость силы притяжения, характеризующей эффективность флокуляции, от концентрации полимера в системе проходит через максимум [378] (рис. 5.16). При этом наблюдается хорошее соответствие между ходом кривой  $F_H(C_{\text{ПАА}})$  и зависимостью остаточной мутности суспензии стеклянных шариков от содержания в ней флокулянта (рис. 5.16).

Качественно аналогичные зависимости получены К. Доман и К. Мюле и при измерении сил притяжения стеклянных шариков к поверхности кварца в присутствии ПАА по методу Е. Д. Шукина с той лишь разницей, что в этом случае максимум кривой  $F_H(C_{\text{ПАА}})$  смещен в сторону больших концентраций полимера (рис. 5.16). Обнаруженные различия в положении максимумов объясняются различиями в условиях транспорта макромолекул к поверхности в указанных методах измерения силы прилипания. Если при методе центрифугирования адсорбция происходит на оседлующих частицах, то при использовании метода Шукина макромолекулы диффундируют к поверхности в покоящейся жидкости.

Таким образом, результаты прямых измерений сил притяжения дисперсных частиц к поверхности пластин подтверждают представления о флокуляции дисперсий полимерами по механизму формирования мостичных связей между частицами через адсорбированные макромолекулы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема регулирования устойчивости дисперсных систем с помощью полимерных добавок продолжает оставаться в центре внимания исследователей и практиков. Об этом свидетельствует ежегодное появление большого числа публикаций и патентов, все более широкое применение ВМС для стабилизации или разделения фаз разнообразных промышленных суспензий и эмульсий. Здесь попытаемся кратко осветить наиболее важные теоретические достижения и некоторые практические результаты в области полимерсодержащих дисперсий за период, прошедший со времени написания монографии, а также обсудить возможные перспективные направления дальнейших исследований.

Первой стадией формирования полимерсодержащих материалов и систем, в значительной мере определяющей свойства продукта, является адсорбция макромолекул ВМС на твердой поверхности. Поэтому для рассматриваемой проблемы исследования адсорбции полимеров и структуры формирующихся адсорбционных слоев по-прежнему сохраняют свое первостепенное значение. В этой области существенным достижением последних лет является использование теории скейлинга (подробнее см. П. де Жен. Идеи скейлинга в физике полимеров - М.: Мир, 1982) для расчета концентрационного профиля раствора полимера вблизи непроницаемой (адсорбирующей) поверхности и зависимости толщины адсорбционного слоя от молекулярной массы ВМС. Весьма важными для объяснения особенностей адсорбции полимеров из концентрированных и умеренно концентрированных растворов являются развитие Ю.С. Липатовым и его школой представления об агрегативном механизме адсорбции, устанавливающем связь между структурообразованием в растворах полимеров и их адсорбцией.

Весьма актуальны исследования структуры адсорбционных слоев ВМС с помощью комплекса современных физических методов. В последнее время Винсент Б. и другие сочетанием ядерного магнитного резонанса, рассеяния нейтронов и гидродинамических методов установили зависимость распределения плотности сегментов ряда адсорбированных полимеров в функции расстояния от поверхности. Такие данные имеют первостепенное значение для интерпретации устойчивости полимерсодержащих дисперсий.

Перспективным направлением исследований является переход к случаю адсорбции смесей полимеров. В большинстве случаев их использование позволяет добиться лучших характеристик образцов, более высоких показателей процессов, чем применение индивидуальных веществ. Это наглядно продемонстрировано недавно на примере флокуляции ряда золь-смесей неионных полимеров (Рорзетцер Ш., Чемлес Ф.) и флокуляции суспензий углей и отходов флотации углеобогащения смесями неионных полимеров и катионных полиэлектролитов (Баран А.А., Байченко А.А.).

Новым направлением в области стабилизации коллоидных систем высокомолекулярными веществами наряду с изучением свойств и применением более эффективных стабилизаторов являются также измерения сил взаимодействия адсорбированных макромолекул. Такие измерения выполнены пока на небольшом числе объектов. Между тем они служат, с одной стороны, инструментом определения структуры адсорбционных полимерных слоев, с другой — дают возможность осуществить количественную проверку применимости той или иной теории взаимодействия адсорбированных полимерных цепей к конкретным системам.

Интенсивно разрабатывается проблема флокуляции дисперсий водорастворимыми полимерами. Анализ литературных данных показывает, что флокуляция является одним из наиболее эффективных и экономичных способов концентрирования, обогащения, обезвреживания и улучшения фильтруемости промышленных суспензий, очистки оборотных и сточных вод от дисперсных частиц, разделения фаз суспензий клеток и др. В этой области сравнительно малоизученными и требующими детальных исследований вопросами являются кинетика флокуляции, элементарный акт флокуляции, проблема флокуляции в турбулентном режиме измерения механической прочности и физических свойств флокулов.

Весьма эффективным методом разделения компонентов минеральных суспензий в процессах руд- и углеобогащения является селективная флокуляция суспензий концентратов, позволяющая разделить разнородные частицы, например, отделить оксиды железа от кварца и глинистых частиц. Селективная флокуляция может быть достигнута как путем адсорбции флокулянта на поверхности одних частиц, так и предотвращения адсорбции на поверхности других. По мере усложнения перерабатываемых руд и снижения их качества полнота извлечения все в большей мере зависит от возможности разделения очень тонких частиц. Наиболее приемлем для этого метод селективной флокуляции. По мнению крупнейших ученых-обогащателей, будущее рудообогащения немыслимо без использования селективных флокулянтов. Отсюда очевидна необходимость изучения различных аспектов данного процесса — избирательной адсорбции флокулянтов и их смесей, закономерностей и механизма селективной флокуляции и т.п.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. - Киев: Наук. думка, 1972. - 195 с.
2. Липатов Ю.С. Современные теории адсорбции полимеров на твердых поверхностях. - Успехи химии, 1981, 50, вып.2, с.355-379.
3. Vincent B. Adsorbed Polymers and Dispersion Stability. - Adv. Colloid and Interface Sci., 1974, 4, N 2/3, p. 196-227.
4. Heller W., Pugh Th. "Steric" Stabilization of Colloidal Solutions by Flexible Macromolecules. - J. Polymer Sci., 1960, 47, N 149, p. 203-217.
5. Heller W. Effects of Macromolecular Compounds in Disperse Systems. - Pure and Appl. Chem., 1966, 12, p. 249-274.
6. Влияние полиэтиленоксидов на устойчивость зольей йодистого серебра. /И.М.Соломенцева, А.А.Баран, Г.П.Киселев, О.Д.Куриленко. - Коллоид. журн., 1973, 35, № 4, с.699-704.
7. Изучение флокуляции гидрофобных зольей водорастворимыми полимерами. I. Флокуляция гидрозоля золота добавками полиэтиленоксидов. /А.А.Баран, Я.И.Василько, Ю.В.Дерягин, И.М.Кудрявцева. - Там же, 1976, 38, № 1, с.8-15.
8. Баран А.А., Кочерга И.И., Соломенцева И.М. Изучение адсорбции полиэтиленоксида коллоидными частицами йодистого серебра. - Там же, 1977, 39, № 1, с.9-15.
9. Панасевич А.А., Климова Г.М. Адсорбция из водных растворов поливинилового спирта на каолинитах с различной степенью кристалличности. - Физ.-хим. механика и лиофильность дисперс. систем, 1975, вып.7, с.42-46.
10. Панасевич А.А., Климова Г.М., Тарасевич Ю.И. Исследование адсорбции поливинилового спирта на каолините. - Коллоид. журн., 1976, 38, № 6, с.1188-1191.
11. Адсорбция полиэтиленгликолей из водных растворов на канальной саже, обработанной при 3000° /А.В.Киселев, И.В.Килевая, В.И.Холкина, Ю.А.Эльтеков. - Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. 1972, 14, № II, с.2343-2346.
12. Fleer G.J., Koopal L.K., Lyklema J. Polymer Adsorption and its Effect on the Stability of Hydrophobic Soln. - Koll. Z. - Z. Polymere, 1972, 252, N 7, s. 689-702.
13. Изучение адсорбции поливинилового спирта и структуры адсорбционного слоя на коллоидных частицах сернистой сурьмы. /А.А.Баран, И.И.Кочерга, И.М.Соломенцева, О.Д.Куриленко. - Коллоид. журн., 1976, 38, № 1, с.16-24.
14. Адсорбция поливинилового спирта и ее влияние на устойчивость гидрозоля йодистого серебра. /А.А.Баран, И.И.Кочерга, И.М.Соломенцева, О.Д.Куриленко. - Там же, № 3, с.425-431.
15. Баран А.А., Кочерга И.И. Адсорбция метилцеллюлозы и ее влияние на устойчивость гидрозоля йодистого серебра и сернистой сурьмы. - Там же, 1980, 42, № 4, с.614-619.
16. Изучение физико-химических свойств полиоксипетиленов. /И.И.Карасева, Е.Л.Татаросян, В.А.Бабич, М.М.Тараторский. - Высокомолекуляр. соединения. Сер.Б, 1973, № II, с.787-789.

17. Баран А.А., Митина Н.С., Байченко А.А. Адсорбция полиэтиленоксида и ее влияние на электроповерхностные характеристики гидроскопий. - Коллоид. журн., 1983, 45, № 1, с.16-21.
18. Митина Н.С., Байченко А.А., Баран А.А. Адсорбция полиоксиметиленов и ее влияние на электроповерхностные свойства частиц суспензий отходов флотации. - Химия твердого топлива, 1983, № 4, с.151-156.
19. Еременко Б.В., Платонов Б.Э., Полищук Т.А. Электрокинетический потенциал кремнезема в водных растворах поливинилового спирта. - Коллоид. журн., 1978, 40, № 4, с.655-661.
20. Клендина О.В., Кленин В.М., Френкель С.Я. Формирование и разрушение надмолекулярного порядка в водных растворах поливинилового спирта. - Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. 1970, 12, № 6, с.1277-1287.
21. Тарасевич Ю.И., Смирнова В.А., Манахова Л.И. Адсорбция альбумина на кремнеземе. - Коллоид. журн., 1978, 40, № 6, с.1214-1216.
22. Адсорбция из растворов поливинилацетата и полиакрилатов на кремнеземах / А.В.Киселев, В.И.Лыгин, И.Н.Соломонова и др. - Коллоид. журн., 1968, 30, № 2, с.386-392.
23. Когерта И.И., Баран А.А. Влияние неомогенных водорастворимых полимеров на электрокинетический потенциал коллоидных частиц. - Теорет. эксперим. химия, 1976, 12, № 5, с.640-647.
24. Баран А.А. Электроповерхностные явления и устойчивость полимерсодержащих дисперсных систем: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. - Л., 1980. - 40 с.
25. Деркач Э.А., Малеев И.И., Полоцкий Т.М. Адсорбция поливинилового спирта на сульфидном льняном масле. - Физ.-хим. механика и дисперсность дисперс. систем, 1973, вып.4, с.51-53.
26. Деркач Э.А., Тудол Т.В. Влияние молекулярного веса поливинилового спирта на адсорбцию из растворов. - В кн.: Физическая химия полимерных композиций. Киев: Наук.думка, 1974, с.56-60.
27. Климова Г.М., Панасевич А.А., Тарасевич Ю.И. Исследование адсорбции поливинилового спирта на монтмориллоните. - Укр.хим. журн., 1978, 44, № 4, с.386-389.
28. Baran A.A., Karilenko O.D., Solomentseva I.M. Effect of Adsorbed Layers of High-Molecular Surfactants on the Stability of Antimony Sulfide Hydrocol. - Abh. Akad. Wiss. DDR, 1976, N 1, p.429-437.
29. Platonov B.V., Baran A.A., Polischuk T.A. Adsorption of Polyvinyl Alcohol and its Effect on the Electrostatic Characteristics of Some Oxides. - Acta physica et chimica, Szeged, 1979, 25, N 3/4, p. 201-208.
30. Еременко Б.В., Сергиенко Э.А. Поверхностный заряд кремнезема в растворах полиоксиметиленов. - Коллоид. журн., 1979, 41, № 3, с. 422-427.
31. Адсорбция желатин на жидких границах раздела фаз / Т.Ф.Бусол, Г.М.Письяменная, С.К.Хигленова и др. - Там же, № 6, с.1055-1060.
32. Соколенко Н.М., Баран А.А. Адсорбция желатин на поверхности частиц полистирола. - Укр.хим. журн., 1983, 49, № 11, с.1160-1163.
33. Kavanagh B.V., Posner A.M., Quirk J.P. Effect of Polymer Adsorption of the Properties of the Electrical Double Layer. - Farad. Discuss., Chem. Soc., 1975, N 59, p. 242-249.
34. Аликин Н.С. Изучение механизма стабилизирующего действия водорастворимых эфиров целлюлозы в отношении дисперсных систем: Автореф. дис. ... канд.хим.наук. - М. 1974. - 26 с.
35. Толстая С.Н. Физико-химические основы адсорбционной активизации минеральных наполнителей и пигментов в полимерных системах: Автореф. дис. ... д-ра хим.наук. - М.: ИХ АН СССР, 1970. - 27 с.
36. Koopal L.K., Lyklema J. Characterisation of Polymers in the Adsorbed States by Double Layer Measurements. - Farad. Discuss., Chem. Soc., 1975, N 59, p. 230-241.
37. Кузнецова Л.Е., Серо-Сарсина Н.Н. Влияние добавок поливинилового спирта на процессы структурообразования в водных дисперсиях глинистых минералов. - Коллоид. журн., 1968, 50, № 6, с.853-859.

38. Garvey M.J., Tadros Th.P., Vincent B. A Comparison of the Volume Occupied by Macromolecules in the Adsorbed State and in Bulk Solution: Adsorption of Narrow Molecular Weight Fractions of Poly(vinyl alcohol) at the Polystyrene/Water Interface. - *J. Colloid Interface Sci.*, 1974, 42, N 1, p. 57-66.
39. Greenland D.J. Adsorption of polyvinyl alcohol by montmorillonite. - *Ibid.*, 1963, 18, N 7, p. 647-664.
40. Адсорбция полиоксиптилена и электрокинетический потенциал частиц сернистой сурьмы в водных растворах / Б.В.Еремиенко, Б.З.Платонов, А.А.Баран, А.В.Мамченко. - *Коллоид.журн.*, 1975, 37, №6, с.1083-1089.
41. Адсорбция полиоксиптилена монтмориллонитом / Г.М.Климова, А.А.Панасевич, Ю.И.Тарасевич, Е.П.Сивалов. - *Там же*, 1980, 42, № 2, с. 238-244.
42. Norde W. Proteins at Interfaces. Dissertation. - Wageningen: Agricult. univ., 1976. - 154 p.
43. Баран А.А., Величанская Л.А., Соломенцева И.М. Изучение адсорбции карбоксиметилцеллюлозы частицами меламинформальдегида. - *Укр.хим. журн.*, 1981, 47, № 2, с.375-380.
44. Зависимость адсорбции полиметакриловой кислоты от степени конъюгации макромолекул / Ю.С.Липатов, В.Ф.Федорко, А.П.Закордонский, М.Н.Солтыс. - *Коллоид.журн.*, 1978, 40, № 1, с.43-46.
45. Федорко В.Ф. Адсорбция полиметакриловой кислоты и ее влияние на устойчивость суспензий циклоальфаидного люминофора : Автореф. дис. ... канд. хим.наук. - Киев, 1980. - 23 с.
46. К определению толщины межфазных адсорбционных слоев желатины методом МНПВО / В.Н.Измайлова, Б.Н.Тарасевич, Т.Ф.Бусол, Г.М.Письменная. - *Коллоид.журн.*, 1977, 39, № 5, с.958-960.
47. Бусол Т.Ф. Исследование межфазных адсорбционных слоев желатины методом спектроскопии внутреннего отражения: Автореф. дис. ... канд. хим.наук. - М., 1980. - 18 с.
48. Адсорбция солей карбоксиметилцеллюлозы коллоидными частицами йодида серебра и сульфида сурьмы / И.М.Соломенцева, И.И.Кочерга, А.А.Баран и др. - *Укр.хим.журн.*, 1981, 47, № 3, с.265-270.
49. Платонов Б.З., Соловьева Т.Е. Электроповерхностные характеристики аэросоля в растворах метилцеллюлозы : Влияние молекулярной массы и pH раствора. - *Коллоид.журн.*, 1981, 43, № 6, с.1104-1109.
50. Платонов Б.З., Баран А.А., Полищук Т.А. Адсорбция поливинилового спирта и ее влияние на электроповерхностные характеристики окиси цинка. - *Адсорбция и адсорбенты*, 1980, вып.8, с.88-96.
51. Платонов Б.З., Полищук Т.А. Комплексное исследование адсорбции поливинилового спирта на поверхности окиси железа. - *Коллоид. журн.*, 1981, 43, № 5, с.996-1000.
52. Платонов Б.З., Михайличенко Т.А., Рыжиков А.П. Адсорбция из водных растворов поливинилового спирта на поверхности ферритизированных марганцевоцинковых порошков. - *Там же*, 1978, 40, № 2, с.364-367.
53. Kirich F.R. The Conformational States of Macromolecules Adsorbed at Solid/Liquid Interfaces. - *J. Colloid Interf. Sci.*, 1977, 58, N 2, p. 423-430.
54. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. О некоторых закономерностях адсорбции макромолекул из растворов. - *Коллоид.журн.*, 1965, 27, № 2, с.217-223.
55. Липатов Ю.С., Тодосийчук Т.Т., Сергеева Л.М. Адсорбция олигогидроксилированных соединений на твердых поверхностях и структурообразование в его растворах. - *Высокомолекуляр. соединения. Сер.Б.* 1972, 14, № 2, с.121-123.
56. Lipatov Yu.S., Sergeeva L.M. Adsorption of Polymers from Concentrated Solutions. - *Advances Colloid Interf. Sci.*, 1976, 6, N 1, p. 1-9.
57. Мелуденко Г.Н., Платонов Б.З. Адсорбция поливинилового спирта из водно-солевых растворов на поверхности двуокиси циркония. - *Укр. хим.журн.*, 1962, 48, № 1, с.28-30.



58. Еременко Б.В., Усков И.А., Черненко И.В. Адсорбция полиоксиэтилена из водных растворов на поверхности высокодисперсного кремнезема: влияние старения раствора и молекулярного веса полимера. - Физ.-хим. механика и гидрофильность дисперс. систем, 1974, вып. 5, с. 60-67.
59. Соломенцева Н.М., Кочерга И.И. Влияние натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы на устойчивость коллоидных растворов йодида серебра и сульфида сурьмы. - Укр. хим. журн., 1982, 48, № 2, с. 145-149.
50. Perkel R., Ullman R. The Adsorption of poly(dimethylsiloxane) from Solutions. - J. Polymer Sci., 1961, 54, N 1, p. 127-148.
61. Eltekov Yu.A. Structure of Polymer Adsorption Layers. - In: Proc. Intern. conf. colloid Interface sci. Budapest: Akad. Kiado, 1974, vol. 1, p. 213-220.
62. Электронномикроскопические исследования образования защитных полимерных пленок на монодисперсных частицах йодида серебра / А.Г.Савини, И.М.Соломенцева, А.А.Гаран, О.Д.Куриленко. - Укр. хим. журн., 1973, 29, № 12, с. 1238-1239.
63. Адсорбция полиметакриловой кислоты на окиси алюминия / М.Н.Солтис, И.И.Малеен, Т.М.Полонский, И.М.Микитюк. - В кн.: Поверхностные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1970, с. 65-70.
64. Сенишва Н.П., Полонский Т.М. Влияние молекулярного веса на адсорбцию полимеров из разбавленных растворов. - В кн.: Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев: Наук. думка, 1971, с. 51-62.
65. Hopkins A., Howard G.J. Adsorption of Polymer at the Solution-Solid Interface. V. Styrene-Methylmethacrylate Copolymers on Carbon. - J. Polymer Sci. Pt A-2, 1971, 9, N 5, p. 841-852.
66. Silberberg A. The Adsorption of Flexible Macromolecules. IV. Effect of Solvent-Solute Interactions, Solute Concentration and Molecular Weight. - J. Phys. Chem., 1968, 48, N 7, p. 2835-2851.
67. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. - М.: Химия, 1965. - 772 с.
68. Цветков В.Н., Усков В.Е., Френкель С.Ф. Структура макромолекул в растворах. - М.: Наука, 1964. - 690 с.
69. Электрокинетический потенциал кварца в водных растворах полиоксисилена. Влияние добавок нерастворителя / Б.В.Еременко, Б.З.Платонов, А.В.Мамченко, З.А.Сергиенко. - Коллоид. журн., 1975, 37, № 5, с. 853-858.
70. Kleer G.J. Polymer Adsorption and its Effect on Colloidal Stability. A Theoretical and Experimental Study on the Polyvinyl alcohol-Silver Iodide System. Thesis. - Wageningen: Agricult. univ., 1971. - 144 p.
71. Исследование фазового равновесия водных растворов поливинилового спирта и продуктов его ацетилирования / В.М.Андреева, А.А.Аникаева, Л.П.Косарева, А.А.Татер. - Высокомолекуляр. соединения, Сер. В, 1974, 16, № 4, с. 227-281.
72. Bianchi K., Conio G., Ciferri A. Intrinsic Viscosity of Polyvinyl Alcohol in Aqueous Solutions. - J.-Phys. Chem., 1967, 71, N 13, p. 4563-4564.
73. Hölzelky C., Suciu G., Sandulescu D. Über den Einfluss der Elektrolyten auf die Zähigkeit Polyvinyl alkohol Lösungen. - Revue Roumaine de Chimie, 1974, 19, N 5, p. 889-901.
74. Еременко Б.В., Платонов Б.З., Полищук Т.А. Адсорбция поливинилового спирта из водных растворов электролитов и ее влияние на электрокинетический потенциал кремнезема. - Укр. хим. журн., 1978, 44, № 9, с. 901-904.
75. Блажук Л.Г. Исследование адсорбции алкиловых эфиров полиэтиленгликоля порошком сернистого мыльщика из водных растворов: Автореф. дис... канд. хим. наук. - Киев, 1973. - 31 с.
76. Еременко Б.В., Сергиенко З.А. Поверхностный заряд йодистого серебра в водных растворах полиоксиэтилена. - Коллоид. журн., 1981, 43, № 6, с. 1054-1060.

77. Hillson P.J. The Adsorption of Polyethylene Glycols to a Drooping Mercury Electrode and their effect on Surface Potential. - J. Photoogr. Sci., 1963, 11, N 4, p. 225-229.
78. Бременко В.В., Баран А.А., Платонов Б.З. О механизма влияния полиоксиэтилена на электрокинетический потенциал и заряд поверхности некоторых коллоидных осадков. - Докл. АН СССР, 1975, 223, № 1, с.116-119.
79. Соломенцева И.М., Баран А.А., Куриленко О.Д. Влияние температуры на устойчивость гидрофобных золь, стабилизированных добавками водорастворимых полимеров. - Докл. АН УССР. Сер.Б, 1971, № 12, с.1108-1111.
80. Tadros Th.F. The Interaction of oethyltrimethylammonium bromide and Sodium Dodecylbenzene Sulphonate with Polyvinyl alcohol. Adsorption of the Polymer-surfactant Complexes on Silica. - J. Colloid Interf. Sci., 1974, 46, N 3, p. 528-554.
81. Tadros Th.F. Adsorption of Polyvinyl Alcohol on Silica at Various pH Values and its Effect on the Flocculation of the Dispersion. - Ibid., 1978, 64, N 1, p. 36-47.
82. Платонов Б.З., Полищук Т.А. Поверхность раздела оксид шпика - водный раствор поливинилового спирта. - Коллоид. журн., 1979, 41, № 6, с.1141-1145.
83. Rubio J., Kitchener J.A. The Mechanism of Adsorption of Poly (Ethylene Oxide) Flocculant on Silica. - J. Colloid Interf. Sci., 1976, 57, N 1, p. 132-142.
84. Iler K. Colloid Silica. - In: Surface and Colloid Science. - New York etc.: Wiley, 1973, vol.6, p. 1-100.
85. Lyklema J. Приводится по ст.: Tadros Th.F. Adsorption of PVA on Silica at Various pH Values and its Effect on the Flocculation of Dispersion. - J. Colloid and Interface Sci., 1974, 64, N 1, p. 36-47.
86. Kragh A.M., Langston W.B. The Flocculation of Quartz and Other Suspensions with Gelatine. - Ibid., 1962, 17, N 2, p. 101-123.
87. Изучение гидратации полиэтиленоксида методом ЯМР /В.В.Манк; А.А.Баран, И.М.Соломенцева, О.Д.Куриленко. - Укр.хим.журн., 1974, 40, № 1, с.28-32.
88. Изучение гидратации карбоксиметилцеллюлозы методом ЯМР/ В.В.Манк, И.М.Соломенцева, О.Д.Куриленко. - Там же, № 4, с.393-396.
89. Изучение гидратации поливинилового спирта методом ЯМР/ В.В.Манк, А.А.Баран, И.М.Соломенцева, О.Д.Куриленко. - Коллоид. журн., 1974, 36, № 6, с.1080-1085.
90. Платонов Б.З., Братунец А.Г., Полищук Т.А. Исследование адсорбции поливинилового спирта на поверхности аэросила методом ЯМР. - Коллоид. журн., 1981, 43, № 3, с.585-588.
91. Платонов Б.З., Братунец А.Г., Овчаренко Ф.Д. Исследование адсорбции поливинилового спирта на состоянии воды в дисперсиях оксидов методом ЯМР. - Докл. АН СССР, 1981, 259, № 6, с.1403-1406.
92. Платонов Б.З., Полищук Т.А., Цендровский В.А. Исследование адсорбции поливинилового спирта на поверхности двуокиси марганца методом МНЦРО. - Укр.хим.журн., 1982, 48, № 1, с.31-34.
93. Исследование адсорбции поливинилового спирта на поверхности оксида алюминия методом ЯМР /Б.З.Платонов, А.Г.Братунец, Ф.Д.Овчаренко, Т.А.Полищук. - Коллоид. журн., 1982, 44, № 2, с.360-362.
94. Полищук Т.А. Исследование адсорбции поливинилового спирта и ее влияние на электроповерхностные характеристики оксидов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук, 1983. - 16 с.
95. Read A.D. The Use of High Molecular Weight Polyacrylamides in the Selective Flocculation Separation of a Mineral Mixture. - Brit. Polymer J., 1972, 4, N 3, p. 252-264.
96. Stoner G., Srinivasan S. Adsorption of Blood Proteins Using Capacitance Techniques. - J.-Phys. Chem., 1970, 74, N 5, p.1088-1094.

97. Norde W., Lyklema J. The Adsorption of Human Plasma Albumin Bovine Pancreas Ribonuclease at Negatively Charged Polystyrene Surface. I. Adsorption Isotherms. Effect of Charge, Ionic Strength and Temperature. - J. Colloid and Interface Sci., 1978, 66, N 2, p. 257-266.
98. Norde W., Lyklema J. II. Hydrogen Ion Titration. - Ibid, 1978, 66, N 2, p. 266-276.
99. Norde W., Lyklema J. III. Electrophoresis. - Ibid, 1978, 66, N 2, p. 277-284.
100. Norde W., Lyklema J. IX. The Charge Distribution in the Adsorbed State. - Ibid, 1978, 66, N 2, p. 285-294.
101. Norde W., Lyklema J. V. Microcalorimetry. - Ibid, 1978, 66, N 2, p. 295-302.
102. Адсорбция желатина на жидких границах раздела фаз /Т.Ф.Бусол, Г.М.Писемная, Иглицева С.К. и др. - Коллоид. журн., 1979, 41, № 6, с.1055-1060.
103. Реологические свойства адсорбционных слоев  $\alpha$ -химотрипсина на границе водный раствор белка - воздух в условиях получения черных пленок /В.Н.Измайлова, М.К.Ангарска, Г.П.Ямпольская, З.Д.Тулоская. - Коллоид. журн., 1981, 43, № 1, с.155-161.
104. О конформационных изменениях бычьего сывороточного альбумина и  $\alpha$ -химотрипсина, адсорбированных на твердых границах раздела фаз различной природы /Г.П.Ямпольская, В.К.Мазо, В.Н.Измайлова и др. - Вестн. Моск. ун-та, 1974, 15, № 2, с.208-112.
105. Селонина Т.Н. Реологические исследования водных растворов карбоксиметилловых эфиров целлюлозы : Автореф. дис. ... канд. хим. наук, К. , 1972. - 24 с.
106. Fontana B.J., Thomas J.R. The Configuration of Adsorbed Alkyl Methacrylate Polymers by Infrared and Sedimentation Studies. - J. Phys. Chem., 1961, 65, N 3, p. 480-487.
107. Peyser P., Tutas D.J., Stromberg R.R. Conformation of Polyelectrolytes Adsorbed on Solid Surfaces. - J. Polymer Sci. A-1, 1967, 5, N 3, p. 651-666.
108. Killmann E., Eisenlauer J., Korn M. The Adsorption of Macromolecules on Solid/Liquid Interfaces. - J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1977, 18, N 61, p. 413-429.
109. Robb I.D., Smith R. Adsorption of Polymers at the Solid-Liquid Interface: A Comparison of the e.p.r. and i.r. techniques. - Polymer, 1977, 18, N 5, p. 500-504.
110. Sakai H., Imamura Y. The Configuration of the Adsorbed Polymer at the Solid-Liquid Interface as Depicted by ESR and IR Studies. - Bull. Chem. Soc. Jap., 1980, 53, N 6, p. 1749-1750.
111. Miyamoto T., Canton H.J. A Nuclear Magnetic Resonance Study on the Adsorption of Poly (methyl methacrylate) at a Solid/Liquid Interface. - Makromol. Chem., 1972, 162, N 1, p. 43-51.
112. Stromberg R.R., Smith L.E., McCrackin F.L. Ellipsometry and their Application to Polymer Adsorption. - Disc. Farad. Soc., 1970, N 4, p. 192-200.
113. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. - М. : Мир, 1970. - 335 с.
114. Doroszowski A., Lambourne R. A Viscometric Technique for Determining the Layer Thickness of Polymer Adsorbed on Titanium Dioxide. - J. Colloid Interface Sci., 1968, 26, N 2, p. 214-221.
115. Соломенцева И.М., Величанская Л.А. Изучение структуры адсорбционных слоев натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы на поверхности меламинформальдегидных частиц. - Коллоид. журн., 1983, 45, № 4, с.800-806.
116. Garvey M.J., Tadros Th.F., Vincent B. A Comparison of the Adsorbed Layer Thickness Obtained by Several Techniques of Various Molecular Weight Fraction of Poly(Vinyl Alcohol) on Aqueous Polystyrene Latex Particles. - J. Colloid Interface Sci., 1976, 52, N 2, p. 440-453.

117. Simha R., Frisch H.L., Eirich F.R. The Adsorption of Flexible Macromolecules. - J. Phys. Chem., 1953, 57, N 6, p. 584-589.
118. Frisch H.L., Simha R., Eirich F.R. Statistical Mechanics of Polymer Adsorption. - J. Chem. Phys., 1953, 21, N 2, p.365-366.
119. Silberberg A. The Adsorption of Flexible Macromolecules. 1. The Adsorbed Macromolecules at a Plane Interface. - J. Phys. Chem., 1962, 66, N 10, p. 1872-1884.
120. Silberberg A. 2. The Shape of the Adsorbed Molecule, the Adsorbed Isotherm, Surface Tension and Pressure. o Ibid, p. 1884-1906.
121. Silberberg A. 3.Generalized Treatment of the Isolated Macromolecule: the Effect of Self-Exclusion. - J. Chem. Phys., 1967, 46, N 5, p. 1105-1114.
122. Silberberg A. Structure and Properties of Macromolecular Surface Phases. - Faraday Discuss. Chem. Soc., 1975, N 59, p.203-208.
123. DiMarzio E.A. Proper Accounting of Conformations of a Polymer Near a Surface. - J. Chem. Phys., 1965, 42, N 6, p.2401-2406.
124. DiMarzio E.A., McCrackin K.L. One dimensional Model of Polymer Adsorption. - Ibid., 1965, 42, N 2, p. 539-547.
125. Rubin R.J. Random-Walk Model of Chain Polymer Adsorption at a Surface. - Ibid., N 7, p. 2392-2407.
126. Roe R.J. Conformation of an Isolated Polymer Molecule at an Interface. - Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1965, 52, N 1, p.50-57.
127. Roe R.J. Conformation of an Isolated Polymer Molecule at an Interface. 2. Dependence on Molecular Weight. -J. Chem. Phys., 1965, 42, N 5, p. 1591-1598.
128. Roe R.J. Conformation of an Isolated Polymer Molecule at an Interface. 3. Distributions of Segment Densities Near the Interface and of Other Shape Parameters. - Ibid., 1966, 44, N 11, p. 4264-4272.
129. Motomura K., Matuura R. Conformation of Adsorbed Polymeric Chain. - Ibid., 1969, 50, N 3, p. 1281-1287.
130. Hoeve C.A.J., DiMarzio E.A., Peyser P. Adsorption of Polymer Molecules at Low Surface Coverage. - Ibid., 1965, 42, N 7, p. 2558-2563.
131. Hoeve C.A.J. Density Distribution of Polymer Segments in the Vicinity of an Adsorbing Interface. - Ibid., 42, N 9, p. 3007-3024.
132. Hoeve C.A.J. On the General Theory of Polymer Adsorption at a Surface. - J. Polymer Sci., 1970, N 30, p. 361-367.
133. Hoeve C.A.J. Theory of Polymer Adsorption at Interfaces. - Ibid., 1971, N 34, p. 1-10.
134. Roe R.J. Multilayer Theory of Adsorption from Polymer Solution. - J. Chem. Phys., 1974, 60, N 11, p. 4192-4207.
135. Roe R.J. Theory of the Interface between Polymers in Polymer Solution. I. Two Component Systems. - Ibid., 1975, 62, N 2, p. 490-499.
136. Everett D.H. Thermodynamics of Adsorption from Solution. 2. Imperfect Systems. - Trans. Faraday Soc., 1965, 61, N 11, p. 2478-2495.
137. Ash E.G., Everett D.H., Findenegg G.H. Multilayer Theory for Adsorption from Solution. - Ibid., 1968, 64, N 11/12, p.2645-2660.
138. Configurational State of Adsorbed Chain Molecules. Behaviour of Terminally Anchored Chains / A.T. Clark, M.Lal, M.A. Turpin, K.A. Richardson. -Faraday Discuss. Chem.Soc., 1975, N59, p.189-195.
139. Lal M., Stepto R.F.T. Configurational Behaviour of Adsorbed Polymer Molecules. - J. Polymer Sci.: Polymer Symp., 1977, N 61, p. 401-412.
140. Koopal L.K. Interference of Polymer Adsorption from Electrical Double Layer Measurements. Dissertation, Agricultural University, Wageningen, 1978. - 150 p.

141. Hesselink F.Th. On the Density Distribution of Segments of a Terminally Adsorbed Macromolecule. - J. Phys. Chem., 1969, 73, N 10, p. 3488-3490.
142. Hesselink F.Th. On the Density Distribution of Segments of Adsorbed Macromolecules: The Effect of Dangling Tails. - J. Colloid Interf. Sci., 1975, 50, N 3, p. 606-608.
143. Scheutjens J.M.H.M., Fleer G.J. Statistical Theory of the Adsorption of Interacting Chain Molecules. I. Partition Function, Segment Density Distribution and Adsorption Isotherms. - J. Phys. Chem., 1979, 83, N 12, p. 1619-1635.
144. Scheutjens J.M.H.M., Fleer G.J. Statistical Theory of the Adsorption of Interacting Chain Molecules. 2. Train, Loop and Tail Size Distribution. - Ibid., 1980, 84, N 2, p. 178-190.
145. DiMarzio E.A., Rubin R.J. Adsorption of a Chain Polymer Between Two Plates. - J. Chem. Phys., 1971, 55, N 9, p. 4318-4336.
146. Lyklema J. Interference of Polymer Adsorption from Electrical Double Layer Measurements. - Pure and Appl. Chem., 1976, 46, N 2-4, p. 149-156.
147. Еременко Б.В., Платонов Б.Э., Баран А.А. Влияние полиоксизетилена на электрический заряд поверхности коллоидных осадков. - Докл. АН УССР. Сер.Б., 1975, № 5, с.429-432.
148. Cohen Stuart M.A., Fleer G.J., Bijsterbosch B.H. The Adsorption of Poly(vinylpyrrolidone) onto Silica. I. Adsorbed Amount. - J. Colloid Interface Sci., 1982, 90, N 2, p. 310-320.
149. Cohen Stuart M.A., Fleer G.J., Bijsterbosch B.H. The Adsorption of Poly(vinylpyrrolidone) onto Silica. II. The Fraction of Bound Segments Measured by Variety of Techniques. - J. Colloid Interface Sci., 1982, 90, N 2, p. 321-334.
150. Hesselink F. Th. On the Adsorption of Polyelectrolyte Macromolecules on a Flat Interface. An Approximate Theory for Low Potentials. - J. Electroanal. Chem., 1972, 27, p. 317-325.
151. Hesselink F. Th. On the Theory of Polyelectrolyte Adsorption. The Effect on Adsorption Behaviour of the Electrostatic Contribution to the Adsorption Free Energy. - J. Colloid Interface Sci., 1977, 60, N 3, p. 448-466.
152. Cole D., Howard G.J. Adsorption of Polymers at the Solution-Solid Interface. VI. Polyacids on Nylon Powder. - J. Polymer Sci. A-2, 1972, 10, N 6, p. 993-1011.
153. Peyser P., Ullmann R. Adsorption of Poly-4-vinylpyridine onto Glass Surfaces. - J. Polymer Sci. A, 1965, 3, N 9, p.3165-3173.
154. Müller H.J., Kretzmar G. Der Einfluss von Elektrolyten auf die Stabilisierung dünner wässriger Filme durch nichtionogene Tenside. - Colloid and Polymer Sci., 1982, 260, N 2, p. 226-231.
155. Миллер Х.А., Баран А.А. Стабилизация тонких пленок добавками оксигенированных додеканолов. - Коллоид. журн., 1984, 46, № 6, с.1154-1157.
156. Кройт Г.Р. Наука о коллоидах. - М.: Изд-во иностр.лит. 1965. - Т.1. 538 с.
157. Баран А.А., Корсунская А.И., Янковская Т.Ф. Радиометрическое исследование сорбции противоионов коллоидными частицами при концентрациях электролитов, меньших, чем критические. - Коллоид. журн., 1973, 35, № 3, с.525-527.
158. Баран А.А., Соломенцева И.М., Куриленко О.Д. Зависимость устойчивости гидрофобных золь от температуры. - Там же, 1975, 37, № 2, с.219-223.
159. Изучение кинетики и механизма флокуляции золь оксида железа анионными полиалектродлитами /И.М.Соломенцева, А.А.Баран, В.В.Шакин и др. - Химия и технология воды, 1980, 2, № 4, с.333-336.
160. Oster G. - Цит. по: Vincent B. Adsorbed Polymers and Dispersion Stability. - Adv.Colloid and Interface Sci., 1974, 4, N 2/3, p.267.

161. Шуккин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1982. - 351 с.
162. Lips A., Smart C., Willis E. Light Scattering Studies on a Coagulating Polystyrene Latex. - Trans. Faraday Soc., 1971, 67, N 12, p. 2979-2988.
163. Hiltner P.A., Papier Y.S., Krieger I.M. Diffraction of Light by Nonaqueous Ordered Suspensions. - J. Phys. Chem., 1971, 75, N 12, p. 1881-1886.
164. Uzgiris E.E. Electrophoresis of Particles and Biological Cells Measured by the Doppler Shift of Scattered Laser Light. - Opt. Commun., 1972, 6, N 1, p. 55-57.
165. Кудрявцева Н.М., Дерягин Б.В. Лабораторная установка для измерения концентрации частиц и дисперсного состава гидрозолей и олеозолей. - Коллоид. журн., 1963, 25, № 6, с. 739-746.
166. Дерягин Б.В., Кудрявцева Н.М. Изучение кинетики коагуляции гидрофобных коллоидов при помощи поточного ультрамикроскопа. - Там же, 1964, 26, № 1, с. 61-66.
167. Кудрявцева Н.М., Баран А.А., Дерягин Б.В. О применимости теории ДЛФО для описания коагуляции золей золота и коллоида серебра электролитами. - Там же, 1977, 59, № 6, с. 1070-1075.
168. Чернобережский В.М., Голикова Е.В. Применение метода поточной ультрамикроскопии для суждения о механизме процесса коагуляции. - Там же, 1972, 34, № 5, с. 793-797.
169. Чернобережский В.М., Голикова Е.В., Малиновская Л.В. Исследование процесса обратной агрегации частиц в золях и суспензиях  $S_2O_8^{2-}$ . - В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974, с. 249-255.
170. Чернобережский В.М., Голикова Е.В., Гурфанова Т.Ф. Обращение правила Шульце-Гарди при гетерокоагуляции золей и суспензий. - Там же, с. 256-261.
171. A Method for Measuring Particle and Aggregate Size Distribution in Colloidal Dispersions / N. Buske, H. Gedan, H. Lichtenfeld et al. - Colloid and Polymer Sci., 1960, 258, N 11, p. 1303-1304.
172. Соломенцева И.М., Баран А.А., Куриленко О.А. Влияние неорганических электролитов на флокуляцию дисперсий марганцевых руд полиакриламидом. - Физ.-химич. механика и липфильность дисперс. систем, 1975, вып. 7, с. 68-72.
173. La Mer V.K., Healy T.W. Adsorption-Flocculation Reactions of Macromolecules at the Solid-Liquid Interface. - Reviews Pure and Appl. Chem., 1963, 13, Sept., p. 112-113.
174. Яремко З.М., Федущинская Л.Б., Солтыс М.Н. Определение коэффициента замедления коагуляции частиц высокодисперсных суспензий по данным седиментационного анализа. - Коллоид. журн., 1981, 43, № 6, с. 1200-1203.
175. Андреев Н.Я., Батров А.А. Формула осадка суспензии и ее применение в седиментометрическом анализе некоторых полидисперсных систем. - Там же, 1963, 25, № 3, с. 273-277.
176. Wolff R. Über die Geschwindigkeit der Sedimentation von Pulvern in Flüssigkeiten. - Koll. Z., 1957, 150, N 1, S. 71-80.
177. Szantó P., Várkonyi B., Balázs J. Nemvízes közegű szuszpenziók. - In.: A kémia újabb eredményei. Budapest: Akad. Kiadó, 1971, 2k, 131-191 old.
178. La Mer V.K., Smellie R.H., Lee P.K. Flocculation, Subsidence and Filtration of Phosphate Slimes. IV. Flocculation by Gums and Polyelectrolytes and Their Influence on Filtration Rate. - J. Colloid Sci., 1957, 12, N 2, p. 230-239.
179. Slater R.W., Kitchener J.A. Characteristics of Flocculation of Mineral Suspensions by Polymers. - Disc. Faraday Soc., 1966, N 42, p. 267-275.

180. Waldbridge D.J., Waters J.A. Rheology of Sterically Stabilized Dispersions of Poly (methylmethacrylate) in Aliphatic Hydrocarbons. - *Ibid.*, p. 294-300.
181. Michaels A.S., Bolger J.C. The Plastic Flow Behavior of Flocculated Kaolin Suspensions. - *Industr. and Engng. Chem., Fundament.*, 1962, 1, N 3, p. 153-162.
182. Влияние полиэтиленоксида на структурообразование водных дисперсий монтмориллонита и паллгорскита /В.Ю.Третьинник, Н.Н.Круглицкий, Л.М.Доктинова, Л.Н.Скворский, Л.С.Истратова. - *Коллоид. журн.*, 1974, 36, № 1, с.88-91.
183. Третьинник В.Ю. Физико-химические исследования процессов стабилизации аломосиликатных дисперсий. - *Физ.-хим. механика и дисперсность дисперс. систем*, 1980, вып.12, с.40-56.
184. Канаи Т. Электрические свойства эмульсий. - В кн.: *Эмульсии*. Л.: Химия, 1972, с.313-415.
185. Деревянко А.И., Сапон И.П. Диэлектрические эффекты флокуляции обратной эмульсии. - *Укр.хим.журн.*, 1981, 47, № 10, с.1047-1049.
186. Dukhin S.S. Complex Investigation of Double Layer of Colloid Particles. Electric Conductivity of Suspensions and Anisotropy of Electrophoresis. - *Croatia chem. acta*, 1976, 49, p.545-563.
187. Баран А.А., Дудкина Л.М., Соболева Н.М. Комплексное электроповерхностное исследование полистирольных латексов. - *Докл. АН СССР*, 1981, 257, № 1, с.135-139.
188. Дудкина Л.М. Исследование структуры двойного электрического слоя модельных дисперсных систем и влияние на нее адсорбции неонных полимеров: Автореф. дис. ...канд.хим.наук. - Киев, 1983. - 23 с.
189. Малиренко В.В., Овчаренко Ф.Д., Духин С.С. Исследование электропроводности разбавленных суспензий паллгорскита и расчет удельной поверхностной проводимости. - *Коллоид.журн.*, 1974, 36, № 3, с.485-491.
190. Кондуктометрическое и электрооптическое исследование двойного слоя палочкообразных частиц паллгорскита /Д.Радева, А.А.Баран, С.С.Духин, В.Н.Шолов. - Там же, 1980, 42, № 4, с.686-695.
191. Lawrence D.G., Parfitt G.D. Stability of Non-Aqueous Dispersions. VII. Graphon in Dodecylbenzene in n-Heptane Solutions. - *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, 35, № 4, p. 675-682.
192. Духин С.С., Шолов В.Н. Диэлектрические явления в двойной слой в дисперсных системах и подэлектролитах. - Киев: Наук.думка, 1972. - 205 с.
193. Духин С.С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. - Киев: Наук.думка, 1975. - 246 с.
194. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. - М.: Наука, 1976. - 328 с.
195. Bijsterbosch B.H., Lyklema J. Electrochemistry of Silver Iodide. Double Layer Properties in the Presence of Adsorbed Organic Molecules. - *J. Colloid Sci.*, 1965, 20, N 6, p. 665-678.
196. Parks G.A. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxide Systems. - *Chem. Rev.*, 1965, 65, N 2, p. 177-198.
197. Баран А.А. Радиометрическое исследование сорбции противоионов при коагуляции лиофобных золь электролитами: Автореф.дис. ...канд.хим.наук. - Киев, 1965 - 21 с.
198. Баран А.А., Корсунская А.И., Янковская Г.Ф. Радиометрическое исследование сорбции противоионов коллоидными частицами при концентрациях электролитов, меньших, чем критические. - *Коллоид. журн.*, 1973, 35, № 3, с.525-527.
199. Kruyt H.R., Kloppe M.A.M. Die Solkonzentration und Flokulation der Agg Solen. - *Koll. Beihefte.*, 1943, 54, N 2, S. 484-512.
200. Bijsterbosch B.H., Lyklema J. Structural Properties of the Silver Iodide-Aqueous Solution Interface. - *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, 28, N 3/4, p. 506-513.

201. Электрокинетический потенциал кварца в водных растворах полиэтилена. Влияние молекулярного веса полимера /Е.В.Еременко, Б.З.Платонов, И.А.Усков, И.Н.Льбченко. - Коллоид. журн., 1974, 36, № 2, с. 240-244.
202. Eremenko B.V., Platonov B.E. Electrokinetic Potential of Colloid Precipitates in Aqueous (poly)ethylenoxide Solutions. - In Proc. Intern. Conf. Colloid and Surface Sci. Budapest: Akad. Kiad., 1975, p. 363-370.
203. Электрокинетический потенциал коллоидного серебра в водных растворах полиоксипропилена /Б.В.Еременко, Б.З.Платонов, А.А.Баран, З.А.Сергиченко. - Коллоид. журн., 1976, 38, № 4, с. 680-685.
204. Vincent B., Bijsterbosch B.H., Lyklema J. Competitive Adsorption of Ions and Neutral Molecules in the Stern Layer and its Effect on Colloid Stability. - J. Colloid Interface Sci., 1971, 37, N 1, p. 171-178.
205. Tschapek M., Wasorski C. Competitive Adsorption of Potential Determining Ions and Neutral Molecules on AgI. - Croat. Chem. Acta, 1975, 47, N 4, p. 577-585.
206. Brooks D.E., Seaman G.V.P. The Effect on Neutral Polymers on the Electrokinetic Potential of Cells and Other Charged Particles. 1. Models for Zeta Potential Increase. - J. Colloid Interface Sci., 1973, 43, N 3, p. 670-686.
207. Brooks D.E. The Effect of Neutral Polymers on the Electrokinetic Potential of Cells and Other Charged Particles. 2. A Model for the Effect of Adsorbed Polymer on the Diffuse Double Layer. - Ibid., p. 687-699.
208. Liu K.J., Anderson J.E. Nuclear Magnetic Relaxation in Poly(ethylene oxide)-Salt Solution. - Macromolecules, 1969, 2, N 3, p. 235-237.
209. Erlander S.R. The Production of Pseudopolyelectrolytes in Aqueous Salt Solutions of Nonionic Polymers. - J. Colloid Interface Sci., 1970, 34, N 1, p. 53-64.
210. De Wit J.N., Lyklema J. The Electrical Double Layer on AgI in Water-Ethylene Glycol Mixtures. - J. Electroanal. Chem., 1973, 41, N 2, p. 259-271.
211. Платонов Б.З. Исследование влияния неионогенных полимеров на электрокинетический потенциал поверхности гетерополиарных осадков: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Киев, 1975. - 31 с.
212. Касьян Г.М. Влияние неионогенных поверхностно-активных веществ на электрокинетические свойства коллоидных частиц коллоидного серебра. - Теорет. и эксперим. химия, 1973, 9, № 6, с. 761-769.
213. Еременко Б.В. Адсорбция неионогенных полимеров и электроповерхностные свойства дисперсных систем: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. - Киев, 1983. - 43 с.
214. Tedros Th.F., Lyklema J. Adsorption of Potential Determining Ions at Silica-Aqueous Electrolyte Interface and the Role of Some Cations. - J. Electroanal. Chem., 1968, 17, N 3, p. 267-275.
215. Jednacek J., Pravidic V., Haller W. The Electrokinetic Potential of Glasses in Aqueous Electrolyte Solutions. - J. Colloid Interface Sci., 1974, 49, N 1, p. 16-23.
216. Perram J.W. Structure of the Double Layer at Oxide-Water Interface. - J. Chem. Phys. Faraday Trans., 1973, 69, N 7, p. 993-1003.
217. Wright H.J.L., Hunter R.J. Adsorption at Solid-Liquid Interfaces. 1. Thermodynamics and Adsorption Potential. - Austr. J. Chem., 1973, 26, N 6, p. 1183-1189.
218. Сидорова М.И., Дмитриева И.В., Фридрихсберг Д.А. Исследование электроповерхностных свойств аэросила в водных растворах поверхностно-активных веществ. - Коллоид. журн., 1972, 34, № 4, с. 640-641.
219. Баран А.А., Соболева Н.М., Дудкина Л.М. Адсорбция полиэтиленоксида и ее влияние на электроповерхностные характеристики частиц полистирола. - Там же, 1984, 46, № 5, с. 840-845.



220. Изучение флокуляции гидрофобных золей методом поточной ультрамикроскопии. Ш. флокуляция отрицательного золя йодида серебра катионными полиэлектролитами / А.А. Баран, Н.К. Тусупбаев, И.М. Соломенцева и др. - Коллоид. журн., 1980, 42, № 1, с. 11-18.
221. Исследование флокуляции полистирольных латексов катионными полиэлектролитами с помощью поточного ультрамикроскопа / П.М. Соломенцева, Н.К. Тусупбаев, А.А. Баран и др. - Укр. хим. журн., 1980, 46, № 9, с. 929-233.
222. Исследование флокуляции клеток *E. coli* и латекса полистирола катионными флокулянтами / И.М. Соломенцева, А.А. Тесленко, А.А. Баран и др. - Химия и технология воды, 1983, 5, № 6, с. 459-462.
223. Адсорбция катионных полиэлектролитов и их влияние на электрокинетический потенциал частиц латекса / И.М. Соломенцева, И.И. Кочерга, А.А. Тесленко и др. - Докл. АН УССР. Сер. Б., 1983, № 1, с. 43-46.
224. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. - Л.: Химия, 1974. - 351 с.
225. Еременко Б.В., Платонов Б.З., Любченко И.Н. Влияние полиоксиэтилена на электрокинетический потенциал кварца в водных растворах кислот и щелочей. - Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология, 1975, 18, № 3, с. 392-395.
226. Баран А.А., Соломенцева И.М., Семенухин Н.М. Определение толщины адсорбционных слоев незаряженных полимеров на поверхности коллоидных частиц методом электрофореза. - Коллоид. журн., 1979, 41, № 5, с. 835-841.
227. Дерягин Б.В. Сольватные слои как особые граничные фазы на основе прямых методов исследования. - В кн.: Тр. Всесоюз. конф. по коллоид. химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1952, с. 26-51.
228. Свойства полимолекулярных пленок воды на поверхности кварцевых капилляров / В.М. Зорин, А.В. Новикова, А.В. Петров, Н.В. Чураев. - В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. М.: Наука, 1974, с. 94-103.
229. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Зорин В.М. Структура и свойства граничных слоев воды. - Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 8, с. 1698-1710.
230. Духин С.С., Шилов В.Н. Нарастающий объем и электрокинетические явления. - В кн.: Успехи коллоидной химии. Киев: Наук. думка, 1983, с. 96-108.
231. Фридрихсберг Д.А., Сидорова М.П. Связанная вода и электроповерхностные явления. Там же, с. 88-96.
232. Фридрихсберг Д.А., Барковский В.Н. Исследование поверхностной проводимости,  $\zeta$ -потенциала и адсорбции на диафрагмах *Nasoy*. - Коллоид. журн., 1964, 26, № 6, с. 722-729.
233. Фридрихсберг Д.А. Исследование движения заряженных частиц в капиллярных системах (пористых телах) в связи с их электрокинетическими свойствами: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. - Л., 1967. - 42 с.
234. Исследование электрокинетического потенциала на модельных системах из кварца в растворах потенциалопределяющих ионов / М.П. Сидорова, Л.А. Семина, Фазылова М.А., Фридрихсберг Д.А. - Коллоид. журн., 1976, 38, № 4, с. 722-725.
235. Сидорова М.П., Дмитриева И.Б., Голуб Т.П. Комплексное исследование электроповерхностных свойств кварца в растворах 1-1 зарядных электролитов. - Там же, 1979, 41, № 3, с. 488-494.
236. Исследование адсорбции ионов и поверхностной проводимости на границе  $H_2O$  с растворами 1:1 и 1:2-зарядных электролитов / М.П. Сидорова, Л.Э. Ермакова, В.Д. Китайгородова, Д.К. Тасев. - Там же, с. 495-500.
237. Дудкина Л.М., Баран А.А. Влияние адсорбированных полимеров на поверхностную проводимость коллоидных частиц. - Теорет. и эксперим. химия, 1979, 15, № 2, с. 162-167.

238. Делягин Б.В., Духин С.С. К теории поверхностной проводимости. - Коллоид. журн., 1969, 31, № 3, с.350-358.
239. Духин С.С. Об изучении пространственного строения адсорбционного слоя макромолекул электроповерхностными методами. - Физ.-хим. механика и гидрофильность дисперс. систем, 1978, вып.10, с.33-51.
240. Lengdon A.O., Thomas H.O. Self-Diffusion Studies of Gel Hydration and the Obstruction Effect. - J. Phys. Chem., 1971, 75, N 12, p. 1821-1826.
241. Делакрей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. - М.: Мир, 1967. - 351 с.
242. Jorpien G.R. Strukturuntersuchungen an Adsorptionsschichten makromolekularer Stoffe. I. Haftstellenzahlen von linearen Polymeren und Polystyrol an Aerosiloberflächen. - Makromol. Chem., 1974, B, 175, № 6, S. 1931-1954.
243. Jorpien G.R. IR-Spektroskopische Charakterisierung der Adsorptionsschicht eines linearen Polyesters an einer FeO-Oberfläche. - Angew. makromol. Chem., 1978, Bd. 70, N 1, S.189-197.
244. Fontana B.J. The Configuration of an Adsorbed Polymeric Dispersant by Infrared Studies. - J. Phys. Chem., 1963, 67, N 10-11, p. 2360-2362.
245. Электронномикроскопическое исследование образования защитных полимерных пленок на монодисперсных частицах  $AgI$ . /А.Г.Савкин, И.М.Соломенцева, А.А.Баран, О.А.Куриленко. - Укр.хим.журн., 1973, 39, № 12, с.1238-1240.
246. Духин С.С., Семенухин Н.М., Шапкинская Л.М. Распределение потенциала в диффузной части двойного слоя сферических коллоидных частиц. - Докл. АН СССР, 1970, 193, № 2, с.385-389.
247. Wiersema P.H. On the Theory of Electrophoresis: Thesis. - Utrecht: Runduniversiteit, 1964. - 147 p.
248. Семенухин Н.М. Определение  $\zeta$ -потенциала по электрофоретической подвижности твердых сферических частиц с учетом поляризации двойного слоя. - Коллоид. журн., 1976, 38, № 1, с.74-78.
249. Семенухин Н.М., Духин С.С. Расчет электрофоретической подвижности сферической частицы с учетом поляризации умеренно тонкого двойного слоя. - Там же, 1975, 37, № 6, с.1127-1132.
250. Wiersema P.H., Loeb A.L., Overbeek J. Th.G. Calculation of the Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloid Particle. - J. Colloid Interface Sci., 1966, 22, N 1, p. 78-99.
251. Баран А.А., Соломенцева И.М. Адсорбция желатин и ее влияние на электроповерхностные свойства частиц полистирола. - В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук.думка, 1984.
252. Измайлова В.Н., Ребиндер А.А. Структурообразование в белковых системах. - М.: Наука, 1974. - 268 с.
253. Баран А.А., Соломенцева И.М. О механизме стабилизации гидрозоля йодистого серебра адсорбционными слоями полиэтиленоксидов. - Коллоид. журн., 1977, 39, № 2, с.234-240.
254. Леви С.М., Степанова Т.К. Влияние высокомолекулярных и поверхностно-активных веществ на агрегативную устойчивость золей бромида серебра. - Там же, 1965, 27, № 1, с.57-62.
255. Баран А.А., Соломенцева И.М., Кочерга И.И. О механизме стабилизации гидрозоля сернистой сурьмы добавками поливинилового спирта. - Там же, 1976, 38, № 1, с.25-31.
256. Sonntag H., Unterberger B., Zimontkowski S. Experimentelle Untersuchungen der Sterischen Stabilisierung von Emulsionen durch Polyvinylalkohol. - Colloid and Polymer Sci., 1979, 257, N3, S.286-288.
257. Баран А.А. Исследование адсорбционных слоев поливинилового спирта и стабилизации ими эмульсий масла в воде. - Теорет. и эксперим. химия, 1979, 15, № 5, с.534-540.
258. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. - Пер. с 4-го амер. изд. - Л.: Химия, 1980. - 672 с.
259. Kratochvil S., Tezak B., Kratochvil J.P. Interaction of Macromolecules with Silver Bromide Sols. - J. Colloid Interface Sci., 1964, 19, N 4, p. 373-383.

260. Németh E., Matijević E. Interaction of Silver Halides with Gelatin of Like Charge. - *Kolloid Z. - Z. Polymere*, 1968, **225**, N. 2, S. 147-154.
261. Баран А.А., Соболева Н.М., Чечик О.С. Агрегативная устойчивость латекса полистирола и влияние на нее добавок желатин. - В кн.: Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов: Тез. докл. П респ. конф. Киев: Наук. думка, 1983, ч. I. - С. 44-45.
262. Saunders F.L., Sanders J.W. The Effect of Methylcellulose on the Electrolyte Stability of Dilute Synthetic Latexes. - *J. Colloid and Interface Sci.*, 1956, **11**, N 3, p. 260-271.
263. van Lange H. Der Einfluss von grenzflächeaktiven Stoffen und Schutzkolloiden auf die Stabilität hydrophober Sole und Dispersionen bei hoher Elektrolytkonzentration. - *Kolloid Z.*, 1960, **169**, N 1/2, S. 125-131.
264. Sommerauer A., Sussman D.L., Stumm W. The Role of Complex Formation in the Flocculation of Negatively Charged Sols with Anionic Polyelectrolytes. - *Kolloid Z.* - *Z. Polymere*, 1968, **225**, N 1/2, S. 147-154.
265. Williams D.J.A., Ottewill R.H. The Stability of Silver Iodide Sols in the Presence of Polymeric Acids of Various Molecular Weights. - *Ibid.*, 1971, **243**, N. 2, S. 141-147.
266. Алюмосиказол и его взаимодействие с синтетическими полиэлектролитами / Т.М. Вирская, М.Б. Аминова, Л.Д. Шин, К.С. Ахмедов. - В кн.: Взаимодействие полиэлектролитов с дисперсными системами. Ташкент: Фан, 1970, с. 24-30.
267. Федущинская Л.Б. Стабилизирующее действие полиметакриловой кислоты в водных суспензиях ламинифоров: Автореф. дис... канд. хим. наук. - Киев, 1984. - 24 с.
268. Влияние адсорбционных слоев полиметакриловой кислоты на агрегативную устойчивость суспензий цинкосульфидного ламинифора / М.Н. Солтис, Л.Б. Федущинская, В.Д. Гаврылин, З.М. Яремко. - *Коллоид. журн.*, 1981, **48**, N 5, с. 1013-1016.
269. Влияние степени покрытия поверхности частиц цинкосульфидного ламинифора адсорбированной полиметакриловой кислотой на устойчивость его суспензий / Л.Б. Федущинская, М.Н. Солтис, В.Д. Гаврылин, З.М. Яремко. - Там же, 1982, **44**, N 1, с. 169-172.
270. Полушкин В.А., Лапин В.В., Петлин Е.Л. Сравнительное исследование стабилизации водных суспензий кислоты методами прививки и адсорбции полимерных кислот. - Там же, 1981, **43**, N 5, с. 512-518.
271. Изучение стабилизирующего действия водорастворимых эфиров целлюлозы на суспензии *Al*- и *Si*-монтмориллонита / В.Б. Третьякин, В.Е. Пархоменко, П.А. Кудра, М.В. Прокофьева. - Там же, 1977, **39**, N 1, с. 100-106.
272. Ries H.E., Meyers B.C. Microelectrophoresis and Electron-Microscope Studies with Polymeric Flocculants. - *J. Appl. Polymer Sci.*, 1971, **15**, N 8, p. 2023-2034.
273. Соломенцева И.М., Баран А.А., Куриленко О.Д. О влиянии концентрации потенциалопределяющих ионов на стабилизацию лиофильных золей водорастворимыми полимерами. - *Докл. АН УССР*, 1973, N 2, с. 174-177.
274. Соломенцева И.М., Баран А.А., Куриленко О.Д. Устойчивость золей йодистого серебра в присутствии натриевых солей карбоксиметилцеллюлозы. - *Физ.-хим. механика и лиофильность дисперс. систем*, 1971, вып. 3, с. 33-38.
275. Краснотутская М.Е. Исследование влияния лиофилизации коллоидных частиц на устойчивость и коагуляцию гидрозолей сульфида сурьмы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Киев, 1969. - 23 с.
276. Сапон Н.П. Исследование влияния поверхностно-активных веществ на устойчивость гидрозолей галогенидов серебра: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Киев, 1969. - 24 с.
277. Troelstra S.A., Kruyt H.R. Extinctionmetrische Untersuchungen der Koagulation, Sensibilisation und Schutz durch lyophile Kolloide. - *Kolloid Beih.*, 1943, **54**, S. 251-255.

- ... Мартынов Г.А., Смылга В.П. О взаимодействиях коллоидных частиц на поверхности которых адсорбированы дипольные молекулы. - Коллоид. журн., 1965, 27, № 2, с.250-253.
279. О роли фактора сольватации в стабилизации дисперсных систем, содержащих водорастворимые полимеры /А.А.Баран, И.М.Соломенцева, В.В.Манк, О.Д.Куриленко. - Докл. АН СССР, 1972, 207, № 2, с.363-366.
280. Байченко А.А., Митина Н.С., Баран А.А. Флокуляция дисперсий гидроскопных водорастворимых полимерами. - Физ.-тех. пробл. разработ. полез. ископаемых, 1983, 5, № 4, с.87-91.
281. Баран А.А., Митина Н.С., Байченко А.А. Адсорбция водорастворимых полимеров и ее влияние на флокуляцию плазов углеобогащения. - Химия и технология воды, 1983, 5, № 3, с.215-219.
282. Изучение устойчивости суспензий карбонатного плава в присутствии добавок полистироксинов /И.М.Соломенцева, А.А.Баран, А.А.Посторонко, О.Д.Куриленко. - Укр.хим.журн., 1973, 39, № 8, с.785-789.
283. La Mer V.K., Healy T.W. The Role of Filtration in Investigation Flocculation and Redispersion of Colloidal Dispersions. - J. Phys. Chem., 1963, 67, N 11, p. 2417-2420.
284. Iler R.K. Relation of Particle Size of Colloidal Silica to the Amount of a Cationic Polymer Required for Flocculation and Surface Coverage. - J. Colloid Interface Sci., 1971, 27, N 2, p. 364-373.
285. Федорко В.Ф., Солтыс М.Н., Захордонский В.П. О влиянии количества адсорбента на величину адсорбции полиметакриловой кислоты. - Коллоид. журн., 1979, 41, № 2, с.389-391.
286. Дерягин Б.В., Чураев Н.В. Изотерма расклинивающего давления пленок воды на поверхности кварца. - Докл. АН СССР, 1972, 207, № 3, с.572-575.
287. Зонгар Х., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем. - Л.: Химия, 1973. - 151 с.
288. Gregory J. The Calculations of Hamaker Constants. - Advances in Colloid and Interface Sci., 1969, 2, N 3/4, p. 396-417.
289. Visser J. On Hamaker Constants: A Comparison between Hamaker Constants and Lifshitz-van der Waals Constants. - Ibid., 1972, 3, N 4, p. 331-363.
290. Mitchell D.J., Ninham B.W. Van der Waals Forces between Two Spheres. - J. Chem. Phys., 1972, 56, N 3, p. 1117-1126.
291. Раинович Н.И. Дальнейшие поверхностные силы между коллоидными частицами и макротелами в газовых и жидких средах: Автореф. дис. ... д-ра хим.наук. - М., 1983. - 32 с.
292. Vold M.J. The Effect of Absorption on the van der Waals Interaction of Spherical Colloidal Particles. - J. Colloid Sci., 1961, 16, N 1, p. 1-12.
293. Vincent B. The van der Waals Attraction Between Colloid Particles Having Adsorbed Layers. II. Calculations of Interaction Curves. - J. Colloid a. Interface Sci., 1973, 42, N2, p.270-285.
294. Ninham B.W., Parsegian V.A. Van der Waals Forces Across Triple Layer Films. - J.Chem.Phys., 1970, 52, N 9, p. 4578-4587.
295. Ninham B.W., Parsegian V.A. Van der Waals Interactions in Multilayer Systems. - Ibid., 53, N 9, p. 3398-3402.
296. Osmond D.W.J., Vincent B., Waite F.A. The van der Waals Attraction between Colloid Particles Having Adsorbed Layers. I. A Reappraisal of the "Vold Effect". - J. Colloid a. Interface Sci., 1973, 42, N 1, p. 262-269.
297. Давлюшинский Е.И., Лифшиц Е.М., Пятаевский Л.П. Ван-дер-ваальсовы силы в жидких пленках. - Журн. эксперим. и теорет. физики, 1959, 37, вып.1, с.229-241.
298. Баран А.А., Чехова И.Н. Об устойчивости коллоидных растворов в водно-органических дисперсионных средах. 2. Влияние органических растворителей на устойчивость гидрозоль сульфидов мышьяка и сурьмы. - Коллоид. журн., 1977, 39, № 3, с.427-432.

299. Исследование агрегативной устойчивости водных суспензий монт-мориллонита, модифицированных солями ароматических полиаминов / З.М. Яремко, И.Г. Успенская, В.С. Кравцов, Ф.Д. Овчаренко. - Там же, 1981, 43, № 3, с. 606-609.
300. Lyklema J. Principles of the Stability of Lyophobic Colloidal Dispersions in Non-Aqueous Media. - *Advances in Colloid a. Interface Sci.*, 1968, 2, N 2, p. 67-114.
301. Mackor E.L. A Theoretical Approach of the Colloid-Chemical Stability of Dispersions in Hydrocarbons. - *J. Colloid Sci.*, 1951, 6, N 5, p. 492-495.
302. Mackor E.L., van der Waals J.H. The Statics of the Adsorption of Rod-Shaped Molecules in Connection with the Stability of Colloidal Dispersions. - *Ibid.*, 1952, 7, N 5, p. 535-550.
303. Van der Waarden M.J. Stabilization of Carbon Black Dispersions in Hydrocarbons. - *J. Ibid.*, 1950, 5, N 4, p. 317-325.
304. Bagchi P., Vold R.D. Entropic Repulsion between Two Identical Spherical Particles Coated with Polymeric Adsorption Layer in a Theta Solvent. - *J. Colloid a. Interface Sci.*, 1972, 38, N 3, p. 652-653.
305. Bagchi P. Theory of Stabilization of Spherical Colloidal Particles by Nonionic Polymers. - *Ibid.*, 1974, 47, N 1, p. 86-99.
306. Meier D.J. Theory of Polymeric Dispersant Statistics of Constrained Polymer Chains. - *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, N 5, p. 1861-1868.
307. Hesselink F.Th. On the Theory of the Stabilization of Dispersions by Adsorbed Macromolecules. I. Statistics of the Change of Some Configurational Properties of Adsorbed Macromolecules on the Approach of an Impenetrable Interface. - *Ibid.*, 1971, 75, N 1, p. 65-71.
308. Fischer E.W. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Stabilität von Suspensionen in makromolekularen Lösungen. - *Koll. Z.*, 1958, 160, N 2, S. 120-141.
309. Flory P.J., Krigbaum W.R. Statistical Mechanics of Dilute Polymer Solutions. - *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, N 8, p. 1086-1094.
310. Hesselink F.Th., Vrij A., Overbeek J.Th.G. On the Theory of the Stabilization of Dispersions by Adsorbed Macromolecules. II. Interaction between two Flat Particles. - *J. Phys. Chem.*, 1971, 75, N 4, p. 2094-2103.
311. Mapper D.H. Flocculation Studies of Non-Aqueous Sterically Stabilized Dispersions of Polymer. - *Trans. Faraday Soc.*, 1968, 64, p. 1701-1711.
312. Mapper D.H. A Reversible Transformation from Enthalpic to Entropic Stabilization. - *Koll. Z. - Z. Polymere.* - 1969, 234, N 2, S. 1149-1151.
313. Mapper D.H. Flocculation Studies of Sterically Stabilized Dispersions. - *J. Colloid a. Interface Sci.*, 1970, 32, N1, p. 106-114.
314. Evans R., Mapper D.H. Steric Stabilization. I. Comparison of Theories with Experiment. - *Kolloid Z.-Z. Polymere*, 1973, 251, N 6, p. 409-414.
315. Evans R., Mapper D.H. Steric Stabilization II. A Generalization of Fischer's Solvency Theory. - *Ibid.*, N 5, S. 329-336.
316. Mapper D.H. Steric Stabilization. - *J. Colloid and Interface Sci.*, 1977, 58, N 2, p. 390-407.
317. Feigin R.L., Mapper D.H. Stabilization of Colloids by Free Polymer. - *Ibid.*, 1980, 74, N 2, p. 577-671.
318. Несков Н.П. Физико-химические основы коллоидной науки. - М.: ГХТИ, 1932. - 430 с.
319. Думанский А.В. Липфильность дисперсных систем. - Киев: Изд-во АН УССР, 1960. - 212 с.
320. Ребиндер П.А. Современные проблемы коллоидной химии. - *Коллоид. журн.*, 1958, 20, N 5, с. 527-538.

321. Воропаева Т.Н., Дерягин Б.В., Касанов Б.Н. Исследования потенциальных барьеров при сближении скрепленных платиновых проволок в растворах электролитов. - Там же, 1962, 24, № 4, с.396-404.
322. Крестинская Б.Н. Гидрофобное и гидрофильное состояние коллоидных растворов. - Там же, 1946, 8, № 6, с.401-404.
323. Overbeek J.Th.G. Colloid Stability in Aqueous and Non-Aqueous Media. - Disc. Faraday Soc., 1966, N 42, p. 7-13.
324. Fawcett A.S., Parfitt G.D., Smith A.L. Water Structure around Aqueous Sol Particles. - Nature, 1964, 204, N 4960, p. 775-776.
325. Фуко Г.И. Полимолекулярная составляющая граничного смазочного слоя. - В кн.: Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1964, с.176-187.
326. Фуко Г.И., Ганцевич И.Б. О диэлектрической проницаемости граничных слоев жидкостей и растворов поверхностно-активных веществ. - Коллоид. журн., 1970, 32, № 2, с.195-202.
327. Role of Water Structure in the Interpretation of Colloid Stability / G.A. Johnson, S.M. Leccini, E.G. Smith et al. - Disc. Faraday Soc., 1966, N 42, p. 120-133.
328. Drost-Nansen W. Structure of Water Near Solid Interface. - Ind. Eng. Chem., 1969, 61, N 11, p. 10-47.
329. Тарасевич В.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. - Киев: Наук. думка, 1975. - 262 с.
330. Тарасевич В.И. Состояние связанной воды в минеральных дисперсиях. - Химия и технология воды, 1980, 2, № 2, с.99-107.
331. Баран А.А., Соломенцева И.М. Температурная зависимость устойчивости гидрофобных золей, содержащих водорастворимые полимеры. - Коллоид. журн., 1974, 36, № 6, с.1035-1040.
332. Characterization and Stability of Chromium Hydroxide Sols of Narrow Size Distributions. E. Matijevic, A.D. Lindsay, S. Kratochvil et al. - J. Colloid and Interface Sci., 1971, 36, N2, p.273-281.
333. Товбина З.М., Куц В.С., Стрелко В.В. Исследование времени релаксации протонов воды в порах силикагеля различной структуры. - Теорет. и эксперим. химия, 1969, 5, № 6, с.848-850.
334. Дерягин Б.В., Титиевская А.С. Расклинивающее давление свободных пленок воды и ее роль в устойчивости пен. - Коллоид. журн., 1953, 15, № 6, с.416-425.
335. Lyklema J., van Vliet T. Polymer-Stabilized Liquid Films. - Faraday Disc. of the Chem. Soc., 1978, N 65, p. 25-32.
336. Зонгар Х., Унтербергер Б., Цимонковский С. Старическое отталкивание адсорбционных слоев поливинилсвого спирта, изученное на тонких пленках. - В кн.: Поверхностные силы в тонких пленках. М.: Наука, 1979, с.94-97.
337. Steric Stabilization of Polyvinyl Alcohol Adsorbed on Silica (Water and Water) Oil Interfaces / H. Sonntag, B. Ehmke, R. Miller, L. Knapchinski. - Advances in Colloid and Interface Sci., 1982, 16, p. 381-390.
338. Cairns R.J.R., van Megen W., Ottewill R.H. A Comparison between Theoretically Computed and Experimentally Measured Pressures for Interacting Sterically Stabilized Particles. - J. Colloid and Interface Sci., 1981, 79, N 2, p. 511-517.
339. La Mer V.K., Smellie R.H. Flocculation, Subsidence and Filtration of Phosphate Slime. - J. Colloid Sci., 1956, 11, N 6, p.704-709.
340. La Mer V.K. Filtration of Colloidal Dispersions Flocculated by Anionic and Cationic Polyelectrolytes. - Disc. Faraday Soc., 1966, N 42, p. 248-254.
341. Вейцлер Ю.И., Миш Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки воды. - М.: Стройиздат, 1975. - 189 с.
342. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. - М.: Наука, 1977. - 356 с.
343. Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. - М.: Недра, 1983. - 288 с.

344. Справочник по свойствам и методам анализа и очистке воды. - Киев: Наук.думка, 1980. - 680 с.
345. Флокулирующая способность некоторых природных и синтетических поликомплексков /Ю.Г.Тарасенко, Е.Т.Ускова, Т.Г.Ежева и др. - Химия и технология воды, 1980, 2, № 1, с.38-42.
346. Michaels A.S. Aggregation of Suspensions by Polyelectrolytes. - Ind. Eng. Chem., 1954, 46, № 7, p. 1485-1490.
347. Байченко Ари.А., Тарасова И.Я., Байченко Ал.А. К вопросу сгущения и фильтрования отходов флотации. - Уголь, 1974, № 11, с.60-61.
348. Соломченко И.Я., Кочеткова Т.И., Соколова Н.Л. Исследование стабилизирующего и флокулирующего действия акриловых сополимеров. - Коллоид. журн., 1981, 43, № 2, с.371-374.
349. Изучение флокуляцией гидрофобных зольей водорастворимыми полимерами методом поточной ультрамикроскопии. 2. Флокуляция золя йодистого серебра добавками полиэтиленоксида /А.А.Баран, Б.В.Дерягин, Я.Я.Василько и др. - Там же, 1976, 38, № 5, с.835-841.
350. Баран А.А. Исследование кинетики флокуляции модельных дисперсий катионными полиэлектролитами методом поточной ультрамикроскопии. - Докл. АН УССР, Сер.Б., 1979, № 7, с.529-533.
351. Лавров И.С., Ланов В.И. Влияние добавок высокомолекулярных соединений на свойства суспензий оксидов щелочноземельных металлов. - Журн.прикл. химии, 1969, 42, № 3, с.507-511.
352. Структурообразование в минеральных дисперсиях /К.С.Ахмедов, Н.К.Сатаев, С.В.Мантрова и др. - Ташкент: фан, 1979. - 150 с.
353. Кахей С., Кунхико Н. Флокуляция каолина и суспензий осажденного  $CaSO_4$  частично гидролизованном полиакриламидом. - J. Chem. Soc. Jap. Industr. Chem. Sec., 1966, 69, № 6, p. 1199-1203.
354. Waller W.E. Role of Flocculant Molecular Weight in the Coagulation of Suspensions. - J. Colloid a. Interface Sci., 1968, 27, № 4, p. 797-803.
355. Smellie R.H., La Mer V.K. Flocculation, Subsidence and Filtration of Phosphate Slimes. VI. A Quantitative Theory of Filtration of Flocculated Suspensions. - J. Colloid Sci., 1958, 13, № 6, p. 589-599.
356. Fleer G.J., Lyklema J. Polymer Adsorption and its Effect on the Stability of Hydrophobic Colloids. 2. The Flocculation Process as Studied with the Silver Iodide-Polyvinyl Alcohol System. - J. Colloid a. Interface Sci., 1974, 46, № 1, p. 1-12.
357. Баран А.А., Соломенцева И.М. Флокуляция дисперсных систем водорастворимыми полимерами и ее применение в водочистке. - Химия и технология воды, 1983, 5, № 2, с.120-137.
358. Sommerauer A., Sussman D.L., Stumm W. The Role of Complex Formation in the Flocculation of Negatively Charged Sols with Anionic Polyelectrolytes. - Kolloid Z. - Z. Polymere, 1968, 225, № 1, S. 147-154.
359. Sarkar N., Teot A.S. Coagulation of Negatively Charged Colloids by Anionic Polyelectrolytes and Metal Ions. - J. Colloid a. Interface Sci., 1973, 42, № 2, p. 370-381.
360. Greger H.P., Luttinger L.B., Loeb E.M. Metal-Polyelectrolyte Complexes. - J. Phys. Chem., 1955, 59, № 1, p. 34-39.
361. Кузькин С.Д., Небера В.П. Синтетические флокулянты в процессах обезжелезивания. - М.: Стройиздат, 1963. - 260 с.
362. Nealy T.W., La Mer V.K. The Adsorption-Flocculation Reactions of a Polymer with an Aqueous Colloidal Dispersion. - J. Phys. Chem., 1962, 66, № 10, p. 1835-1838.
363. La Mer V.K. Coagulation Symposium. Introduction. - J. Colloid Sci., 1964, 19, № 4, p. 291-293.
364. Kane J.C., La Mer V.K., Linford H.B. The Filtration of Amorphous and Sized Crystalline Silica. - J. Phys. Chem., 1964, 68, № 8, p. 2273-2277.

365. Ottewill R.H., Watanabe A. Stability of Positively Charged AgI Sol in Presence of Anionic SAA. - *Kolloid Z.*, 1960, 170, N. 1, p. 38-51.
366. Williams D.J., Ottewill R.H. The Stability of Silver Iodide Sols in the Presence of Polyacrylic Acids of Various Molecular Weight. *Kolloid Z.* 1971, 243, N. 2, p. 141-147.
367. Furusawa K., Fessuka Y., Watanabe N. Adsorbed Polymer Layers on the Platelet Particles and their Effect on Colloidal Stability. - *J. Colloid a. Interface Sci.*, 1980, 73, N 1, p. 21-26.
368. Кириштин Т.М., Гринев В.Н., Скворцов А.М. Динамика адсорбции-десорбции изолированной макромолекулы на поверхности раздела жидкость - твердое тело. - *Высокомолекуляр. соединения. Сер.А*, 1981, 23, № 2, с. 297-303.
369. Прилишко Л.Т., Куриленко О.Д. Влияние полиэлектролитов на устойчивость суспензий бентонитов. - *Укр.хим. журн.*, 1965, 31, № 4, с.376-378.
370. Nealy T.W. Flocculation-Dispersion Behavior of Quarz in the Presence of a Polyacrylamide Flocculant. - *J. Colloid Sci.*, 1961, 16, N 6, p. 609-617.
371. Nealy T.W., La Mer V.K. The Energetics of Flocculation and Dispersion by Polymers. - *Ibid.*, 1964, 19, N 4, p.223-332.
372. Шремов И.Ф. Пермодаческие коллоидные структуры. - *Л.: Химия*, 1971. - 191 с.
373. Дерагин Б.В. Теория гетерокоагуляции, взаимодействия и слипания разнородных частиц в растворах электролитов. - *Коллоид. журн.*, 1954, 16, № 6, с.425-438.
374. Gregory J. Flocculation of Polystyrene Particles with Cationic Polyelectrolytes. - *Trans. Faraday Soc.*, 1969, 65, N 8, p.2260-2268.
375. Gregory J. Rates of Flocculation of Latex Particles by Cationic Polymers. - *J. Colloid a. Interface Sci.*, 1973, 42, N 3, p.448-456.
376. McCartney J., Levin S. An Improvement on Derjaguin Expression for Double Layer Interaction at Small Potential. - *Ibid.*, 1969, 30, N 3, p. 345-352.
377. Mühle K., Domasch H. Untersuchungen zum Anhaften von Teilchen an eine Platte in wässrigen Elektrolytlösungen. II Haftung durch Makromolekülbrücken. - *Colloid a. Polymer Sci.*, 1980, 258, N 12, p. 1391-1392.
378. Domasch K., Mühle K. Zur physikalisch Modellierung des Flockungsprozesses. II. Der. Mikroprozess der Teilchenhaftung durch Brückenbindung mit organischen Polymeren. - *Chem. Techn.* 1982, 34, N. 7, S. 360-363.
379. Mühle K., Domasch K. Untersuchungen zum Anhaften von Teilchen an eine Platte in wässrigen Elektrolytlösungen. - Haftung durch interpartikuläre Wechselwirkung. - *Colloid and Polymer J. Sci.*, 1980, 258, N 11, S. 1296-1298.
380. Экспериментальные исследования сил сцепления в индивидуальных макроскопических контактах между кристалликами при поджиге и спекании /Е.Д.Пучкин, Р.К.Осупов, Е.А.Амелина, П.А.Росиндер. - *Коллоид. журн.*, 1969, 31, № 6, с.913-918.